RECHERCHES

SUR QUELQUES DÉRIVÉS

DU

TRIPHÉNYLMÉTHANE

A. Sur le monamidotriphénylméthane

B. Sur le rôle du thiophène et du thiotolène amidés dans la formation de la fuchsine

C. Sur la condensation de quelques amines aromatiques métaméthylées avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BALE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

CHARLES RIEGLER
DE MULHOUSE (ALSACE)

MULHOUSE
IMPRIMERIE VEUVE BADER & Cie
1892

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0102

RECHERCHES

SUR QUELQUES DÉRIVÉS

DU

TRIPHÉNYLMÉTHANE

A. Sur le monamidotriphénylméthane

B. Sur le rôle du thiophène et du thiotolène amidés dans la formation de la fuchsine

C. Sur la condensation de quelques amines aromatiques métaméthylées avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

CHARLES RIEGLER
DE MULHOUSE (ALSACE)

MULHOUSE
IMPRIMERIE VEUVE BADER & Cie

1892

A

MES CHERS PARENTS

TÉMOIGNAGE

DE PROFONDE RECONNAISSANCE

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de l'Ecole municipale de chimie industrielle de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur E. Noelting.

Qu'il me soit permis d'exprimer à cet endroit à mon cher maître toute la gratitude que je lui dois pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté et les précieux conseils dont il n'a jamais cessé de me seconder.

A. Sur le monamidotriphénylméthane

Dans les condensations de di- ou de triphénylméthane faites avec des bases aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires non substituées en para vis-à-vis du groupe amide on obtient toujours des dérivés dans lesquels l'amide est en para du carbone fondamental.

Le monamidotriphénylméthane paraissait faire exception à la règle. Ce corps avait été préparé, il y a une dizaine d'années, par MM. Fischer et Roser par condensation du benzhydrol avec du chlorhydrate d'aniline en présence de chlorure de zinc.[1] Quelques années plus tard MM. Fischer et Frænkel[2] en reprenaient l'étude, le transformaient en acide carboxylique correspondant et trouvaient à celui-ci le même point de fusion, 160-162°, qu'avait l'acide triphénylméthane-carboxylique préparé par M. Bæyer au moyen de la phtalophénone[3] ou diphénylphtalide et qui ne pouvait par conséquent être qu'un dérivé ortho. Par conséquent, le monamidotriphénylméthane obtenu par condensation du benzhydrol avec l'aniline avait le groupe amide en ortho vis-à-vis du carbone fondamental. Le fait paraissait d'autant plus sûrement établi que l'acide para-triphénylméthane-carboxylique préparé par M. Oppenheimer[4] par condensation de l'aldéhyde téréphtalique avec la benzine en

---

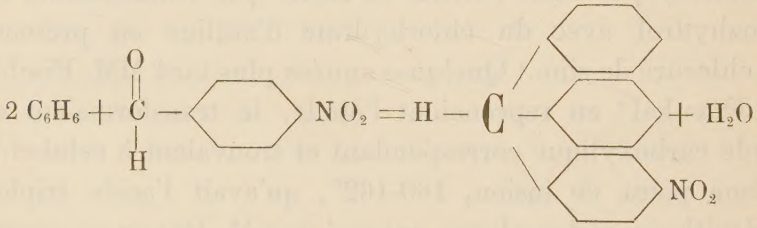
[1] *Annal.*, CCVI, 155.
[2] *Ibid.*, CCXLI, 364.
[3] *Ibid.*, CCII, 52, et *Ber.*, XII, 644.
[4] *Ber.*, XIX, 2029.

présence d'acide sulfurique concentré, et oxydation ultérieure de l'aldéhyde, ainsi obtenue, par de l'oxyde d'argent devait fondre au-dessus de 360°.

Ce fait d'une condensation dans laquelle le groupe amide se plaçait en ortho du carbone fondamental était tellement en dehors des observations qu'on avait faites pour les autres réactions de ce genre qu'il paraissait utile de tirer la question au clair. C'est là le but de ce travail. J'ai donc préparé le paranitrotriphénylméthane, je l'ai réduit à l'état de dérivé amidé et comparé ce dernier et quelques-uns de ses dérivés aux corps correspondants préparés par M. Fischer et ses élèves.

Para-mononitrotriphénylméthane

La formation de ce corps ressort de la formule suivante :



On verse sur cinq parties de para-nitrobenzaldéhyde vingt parties de benzine et vingt parties d'acide sulfurique concentré.[1] La para-nitrobenzaldéhyde se dissout dans le mélange de benzine et d'acide sulfurique et celui-ci prend une coloration très foncée ; noire, si la benzaldéhyde n'était pas très pure, et brun-foncé avec du produit recristallisé de l'eau ou distillé à la vapeur d'eau. On laisse réagir pendant 2-3 jours — le temps dépend des quantités mises en travail — en secouant de temps à autre pour bien faire arriver la benzine qui surnage en contact avec l'acide sulfurique. Pour

[1] Friedlænder, *Theerfarbenfabrikation*, 1888, p. 58.

voir si la réaction est terminée on peut procéder de deux façons. Ou bien on distille un échantillon à la vapeur d'eau : la para-nitrobenzaldéhyde non condensée passe et cristallise dans les eaux de distillation, s'il y en a encore des quantités tant soit peu appréciables. Ou bien on secoue un échantillon du produit brut avec de l'éther, traite la solution éthérée par du bisulfite de soude, décompose la combinaison bisulfitique de la benzaldéhyde et extrait de nouveau à l'éther ; si la réaction est terminée, celui-ci ne doit pas laisser de résidu soluble dans le bisulfite. La condensation étant complète, on verse le produit brut dans beaucoup d'eau glacée, neutralise l'acide sulfurique par du carbonate de soude et chasse l'excès de benzine par un courant de vapeur d'eau. On verse ensuite le contenu du ballon dans une grande capsule, où, par refroidissement, le produit de condensation se prend en une masse brun-foncé, dure. Pour purifier ce produit on l'introduit par quantités de 30 à 40 gr. — car avec des quantités plus fortes on risque une décomposition — dans un ballon qu'on chauffe au bain d'huile de 220 à 230°, et y injecte alors un courant de vapeur d'eau surchauffée. Celle-ci entraîne lentement le mononitrotriphénylméthane qui se prend dans les eaux de distillation en une masse jaune-clair. En cet état il est assez pur pour pouvoir être réduit. Le rendement en produit ainsi purifié n'est que de 40 % du produit brut, ou, ce qui revient au même, de la théorie, car en produit brut on a un rendement quantitatif.

Pour pouvoir analyser le corps on le dissout dans une assez grande quantité d'alcool et laisse refroidir ; on décante des impuretés qui se sont précipitées et répète ce traitement jusqu'à ce que les cristaux obtenus ne collent plus aux parois du vase. On a alors des paillettes jaunâtres fondant à 94°. Elles sont insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'alcool, la benzine et l'éther.

Le dosage de l'azote contenu dans ce corps a donné les résultats suivants :

	Théorie	Expérience
N.....	4,84 %	5,15 %

Pour cette analyse j'avais pris 0,2897 gr. de substance qui ont fourni 13,6 cm^3 d'azote à 25° et $748^{m}/^{m}$ de pression.

Dans un autre dosage j'ai trouvé 4,92 % d'azote.

Je mentionnerai encore brièvement quelques essais que j'ai fait pour améliorer le rendement et arriver à un produit pur sans être obligé de passer par la distillation à la vapeur d'eau surchauffée.

Le premier, pour lequel j'ai pris, au lieu de benzine ordinaire, de la benzine presque complètement débarrassée de son thiophène par l'acide sulfurique concentré, n'a, pour ainsi dire, rien donné du tout.

Dans un autre la benzine — non purifiée — était en quantité telle que la para-nitrobenzaldéhyde s'y dissolvait presqu'entièrement à froid. J'ai obtenu, en partant de 5 gr. de para-nitrobenzaldéhyde, à peu près 1 gr. de produit de condensation = environ 6,5 % de la théorie. Ce produit était très beau, au moment où il se précipitait, mais en séchant à l'air il brunissait et devenait en même temps presqu'insoluble dans l'alcool.

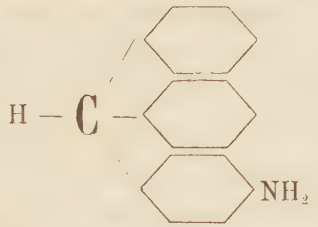
Au lieu de dissoudre la para-nitrobenzaldéhyde dans la benzine, j'ai essayé de la dissoudre dans l'acide sulfurique et j'ai ajouté la quantité ordinaire de benzine. Le rendement n'a pas été trop bon non plus — 2 gr. en partant de 2,5 gr. de benzaldéhyde.

Pour tous les essais que je viens de décrire, j'ai opéré, la condensation terminée, de la façon indiquée plus haut. Pour le suivant j'ai travaillé différemment. Attribuant le mauvais rendement de l'essai qui précède à la sulfonation d'une partie de la benzine par l'acide sulfurique que j'avais pris

en grand excès, j'ai pris, pour compenser la perte subie de ce chef, pour 5 gr. de benzaldéhyde 40 gr. de benzine au lieu de 20 et de nouveau assez d'acide sulfurique pour dissoudre complètement la benzaldéhyde. La condensation terminée, j'ai séparé la couche de benzine de l'acide sulfurique et traité les deux parties séparément, car l'une et l'autre contenaient du produit de condensation, comme j'ai vu par la suite. L'acide sulfurique, par dilution, a laissé précipiter ce qu'il contenait. Cette partie, je n'ai pas continué à la traiter. La solution dans la benzine a été lavée au carbonate, puis au bisulfite de soude, ensuite à l'eau, séchée et évaporée. Le résidu 5,7 gr. était une huile épaisse colorée en jaune foncé, qui n'a pas voulu se prendre. Par suite de ce qu'elle ne se dissolvait guère ni dans l'alcool ni dans la benzine, on n'a rien pu en faire.

On voit par ce qui précède que le rendement en mononitrotriphénylméthane est loin d'être théorique, de quelque façon qu'on cherche à le préparer ; il sera encore bien plus faible, si on tient à avoir du produit pur.

Para-monamido-triphénylméthane



J'ai d'abord essayé d'obtenir le monamidotriphénylméthane en réduisant directement le dérivé nitré tel qu'il sortait de la condensation. J'épuisais le produit noir goudronneux avec aussi peu d'alcool que possible et introduisais cette solution jaune foncé à chaud dans un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique fort, également chaud, et contenant

un excès d'étain. On laissait ensuite le tout au bain-marie. Le liquide qui, après l'introduction du dérivé nitré, était coloré en rouge assez vif, passait peu à peu au jaune clair, mais ne se décolorait jamais complètement. Une fois que la presque totalité de l'étain était dissoute on versait dans l'eau qui précipitait le peu de nitro qui ne s'était pas réduit et éliminait l'étain par l'hydrogène sulfuré. La base obtenue ensuite était blanche au moment où on la précipitait, mais en séchant elle se goudronnait et ne se laissait plus cristalliser. Quant au rendement il était fort mauvais aussi, environ 16 % de la théorie.

Pensant que j'obtiendrais un produit qui se laisserait mieux traiter, si je l'isolais seulement à l'état cristallisé et ayant vu que le monamidotriphénylméthane de MM. Fischer et Roser cristallisait bien de la benzine, j'ai modifié d'après cela ma façon de travailler. La solution du chlorhydrate obtenue par concentration du liquide filtré du sulfure d'étain était précipitée dans un entonnoir à robinet et la base immédiatement extraite à l'éther. On distillait l'excès d'éther, ajoutait peu à peu de la benzine, concentrait et laissait cristalliser. On obtenait ainsi de longues aiguilles jaune foncé, qui étaient transparentes au moment où on les séparait de leurs eaux-mères, mais devenaient graduellement opaques quand on les laissait à l'air ; elles fondaient à la même température — 83-84° — que le produit correspondant de MM. Fischer et Roser. Cependant ce produit n'était pas encore complètement pur, et je ne suis pas arrivé à bien le purifier même par plusieurs recristallisations dans la benzine. Le rendement était, à peu de chose près, le même que celui mentionné plus haut, mais cette fois-ci la qualité du produit était bien meilleure.

De toutes les réductions de nitro brut, c'est celle faite sans l'intervention d'aucun dissolvant qui a donné les meil-

leurs résultats. On introduit simplement le goudron noir dans le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique. Rendement : 28 % de la théorie.

Entre temps j'étais arrivé à purifier mon dérivé nitré par la distillation à la vapeur d'eau surchauffée et j'essayai de réduire un échantillon du produit ainsi obtenu d'après la méthode que je viens d'indiquer. Mais je ne pus continuer, car le nouveau nitro étant plus pur que les produits que j'avais eus entre les mains jusque-là, ne se liquéfiait plus assez, à la température du bain-marie, de sorte que l'étain, étant englobé dans la pâte qui se formait, n'était plus attaqué par l'acide chlorhydrique et, par suite, ne réduisait plus. Force me fut donc d'ajouter de nouveau de l'alcool et alors la réduction marcha. J'arrivai même de cette façon à la méthode que j'ai adoptée définitivement.

Le commencement de l'opération est le même que celui de la méthode indiquée en premier lieu, seulement maintenant tout le nitro se dissolvait dans l'alcool en donnant une solution légèrement colorée en jaune. On remarque également la formation de la coloration rouge, quand on introduit la solution alcoolique du nitro dans le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique. Une fois que tout l'étain est dissous, ce qui prend toujours un certain temps — ordinairement je commençais la réduction le soir, et le lendemain matin elle était terminée — on laisse refroidir. Le tout se prend alors en une masse cristalline compacte. Ces cristaux sont séparés des eaux-mères par filtration, et pour en isoler la base sont d'abord agités avec un peu d'acide chlorhydrique moyennement concentré. On ajoute ensuite beaucoup d'eau et secoue fortement. Par ce traitement la base précipite. On la filtre, l'agite encore une fois avec de l'eau pure pour enlever l'acide chlorhydrique qui y adhère et la sèche sur de la

porcelaine. On obtient de cette façon un produit blanc, qui n'est pas goudronneux du tout.

On pourrait objecter à cette façon de travailler qu'elle ne permet pas la séparation du dérivé nitré, qui aurait pu rester inattaqué, de son produit de réduction. Mais en opérant comme je viens de dire, la réduction est absolument quantitative. Je m'en suis convaincu de la façon suivante : La base fraîchement précipitée est immédiatement extraite à l'éther et dans cette solution on précipite le chlorhydrate par l'acide chlorhydrique gazeux. On en obtient la quantité théorique — 3,35 gr. en partant de 3.5 gr. de dérivé nitré.

Cette méthode a, en outre, l'avantage qu'elle permet d'éviter la précipitation de l'étain par l'hydrogène sulfuré. Et enfin la formation des cristaux après la réduction purifie encore le produit ; en effet les eaux-mères de ces cristaux sont toujours fortement colorées, ce qui permet d'admettre que les matières qui pourraient souiller le produit de réduction restent dans ces eaux-mères.

Le para-monamidotriphénylméthane est un corps blanc, complètement insoluble dans l'eau, mais très facilement soluble dans l'éther et la benzine, moins dans la ligroïne. De la benzine il cristallise en grosses aiguilles, qui forment des groupes compacts. Leur point de fusion a été indiqué plus haut.

Dans la ligroïne on obtient également des aiguilles, mais dans ce cas elles sont groupées en verrues, elles fondent aussi de 83° à 84°. La cristallisation dans la ligroïne a été faite d'après les indications de MM. Fischer et Roser, c'est-à-dire qu'on a d'abord chauffé à 100° les cristaux qui s'étaient formés dans la benzine et ensuite seulement dissous dans la ligroïne.

Ce produit ainsi purifié a donné à l'analyse :

	Calculé	Trouvé	
C. . .	88,03 %	88,02 %	La quantité de substance était 0,2222 gr., celle de CO_2 0,7171 gr., celle d'H_2O 0,1351 gr.
H....	6,56 %	6,76 %	

Le monamidotriphénylméthane est une base très faible. On ne peut pas recristalliser ses sels de l'eau, car ils sont dissociés. En présence d'un excès d'acide ils sont stables et cristallisent facilement, car ils sont peu solubles. Le chlorhydrate aussi bien que le sulfate forment de petites aiguilles blanches. MM. Fischer et Roser donnent les mêmes indications. Le chlorhydrate paraît même être soluble dans le benzine. J'ai pu y dissoudre un échantillon de chlorhydrate précipité par l'éther ; de cette solution ont cristallisé des paillettes brillantes jaunâtres qui ont bruni par exposition prolongée à la lumière et qui avaient un point de fusion beaucoup plus élevé que la base libre.

Le chlorhydrate paraît être encore beaucoup plus facilement dissociable à l'état naissant, si je peux me servir de cette expression, que quand il est tout formé. En effet on se rappelle que dans la préparation de la base j'ai indiqué qu'il fallait d'abord secouer les cristaux obtenus après la réduction, qui, ainsi qu'on verra plus bas, sont un sel double de sel d'étain et de chlorhydrate de monamidotriphénylméthane, avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré. J'ai donné cette indication à la suite de la remarque que j'avais faite qu'en opérant ainsi la précipitation de la base se faisait mieux. Et ceci pourrait bien provenir de ce que, par addition d'acide chlorhydrique, le sel double se scindât en ses composants, et le chlorhydrate naissant aurait alors moins de peine à se dissocier, quand on le secoue avec de l'eau.

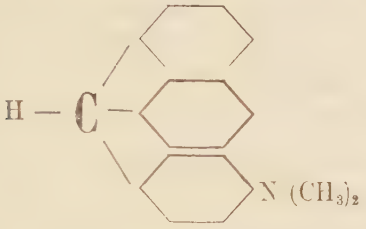
Il me resterait encore à dire quelques mots sur ce sel

double dont j'ai déjà parlé à plusieurs reprises. Sa composition ressort de ses propriétés. Car secoué avec de l'eau, après avoir été bien séché, il se décompose avec formation d'un précipité floconneux et la solution aqueuse donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité brun, ce qui démontre qu'elle contenait de l'étain à l'état stanneux ; le précipité floconneux est complètement soluble dans l'éther. Cette même décomposition a déjà lieu quand on lave le sel double pendant un certain temps sur un filtre avec de l'eau froide. De ceci il découle que les cristaux qui se forment après la réduction du nitro ne sont autre chose qu'un sel double de chlorure stanneux avec du chlorhydrate de monamidotriphénylméthane. Par l'alcool ils ne sont pas dissociés ; ils y sont très facilement solubles à chaud et en cristallisent presque totalement par refroidissement.

En oxydant le monamidotriphénylméthane soit au peroxyde de plomb soit au chloranile avec beaucoup de précautions on obtient une solution légèrement colorée en rouge ; ni la soie, ni la laine ne s'y teignent, il n'y a que le coton mordancé en tannin qui fixe un peu le colorant ; mais la nuance qu'on peut obtenir ne va pas au-delà de l'orangé clair.

Par contre on obtient un magnifique colorant rouge en copulant le diazo du monamidotriphénylméthane avec du sel R en solution alcaline. Il teint la laine et la soie en un rouge ponceau très vif.

Diméthyl-p.-monamidotriphénylméthane



J'ai obtenu ce produit au moyen du iodométhylate de diméthyl-monamidotriphénylméthane dont je décrirai plus bas la préparation et les propriétés. Pour arriver du iodométhylate à la base diméthylée on le décompose par l'oxyde d'argent humide. On filtre de l'iodure d'argent formé, précipite l'oxyde d'argent qui a passé en solution en petite quantité par un peu d'hydrogène sulfuré, puis évapore à sec la solution de la base ammonium. Le résidu est alors chauffé à 150°. A cette température la base ammonium se décompose en alcool méthylique qui se volatilise et dérivé diméthylé fixe. On le reprend par l'alcool, fait bouillir avec un peu de noir animal et laisse cristalliser. La base cristallise facilement, même d'une solution assez diluée. Les cristaux ainsi obtenus, examinés sans le microscope ont la forme de prismes plats; par évaporation d'une solution éthérée de la base on obtient celle-ci sous forme de longues aiguilles en partie groupées en étoile. Le point de fusion est à 133-134°.

Un échantillon de diméthyl-monamidotriphénylméthane préparé d'après la méthode Fischer par condensation du benzhydrol avec la diméthylaniline[1], et qui, d'après ce qui est dit dans l'introduction, serait isomère de mon produit, était à ma disposition ; il avait exactement la même

[1] *Annal.*, CCVI, 113.

forme cristalline et fondait à la même température et de la même façon que le dérivé sus-mentionné.

J'ai dû me contenter, pour l'identification de ce corps, du point de fusion, parce que je n'avais pas assez de substance pour l'analyse élémentaire. Mais il ne pouvait y avoir de doute sur son identité, vu qu'il avait été préparé au moyen de l'iodure ammonium qui, lui, avait donné des chiffres concordants à l'analyse.

L'oxydation de cette base au peroxyde de plomb n'a pas donné de résultats satisfaisants. Quand on introduit du peroxyde de plomb dans la solution acétique, on voit apparaître une coloration rouge, mais elle passe presqu'immédiatement, le colorant formé étant trop peu stable. En dissolvant la base dans aussi peu d'acide acétique que possible auquel j'ajoutai ensuite une goutte d'acide chlorhydrique concentré et introduisant bien à froid et par toutes petites portions la quantité pesée du peroxyde de plomb, je suis arrivé à produire dans la solution une coloration rouge stable. Mais il y avait cependant trop peu de colorant formé pour voir s'il tirait sur la fibre.

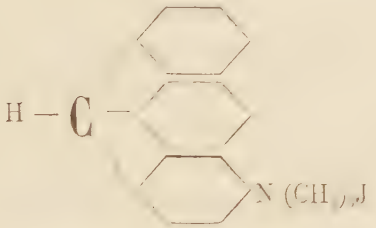
En opérant de la même façon pour la base diméthylée de M. Fischer, j'ai également obtenu un colorant rouge, mais aussi en trop faible quantité.

En remplaçant le peroxyde de plomb par le chloranile les résultats ont été tout autres. Je dissolvais la base dans l'alcool et ajoutais une solution alcoolique de chloranile et une goutte d'acide acétique ; en chauffant à l'ébullition le liquide se colorait légèrement en brun, et quand on ajoutait alors une goutte d'acide chlorhydrique concentré la couleur passait à un magnifique rouge. Ni la laine ni la soie ne se teignaient dans cette solution, mais un échantillon de coton mordancé au tannin fixait complètement le colorant formé.

Le diméthylmonamidocarbinol de M. Fischer accusait des

propriétés absolument identiques. Je suis arrivé à obtenir avec les deux colorants des échantillons qui étaient tellement semblables qu'on ne pouvait plus les distinguer l'un de l'autre.

Iodométhylate de diméthyl-p.-monamidotriphénylméthane



Le mode de préparation de ce corps est celui indiqué par MM. Fischer et Roser.[1] 2.6 gr. de monamidotriphénylméthane ont été dissous dans aussi peu d'alcool méthylique que possible, on a ajouté ensuite 8 gr. d'iodure de méthyle — à peu près le double de la quantité théorique — et chauffé le tout en tube scellé pendant deux heures à 110°. Après avoir ouvert le tube on évapore dans le vide l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle qui sont restés. Avant de pouvoir cristalliser le produit il faut le purifier. Pour cela on l'agite avec un peu d'eau et de l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus qu'en jaune clair: il faut passablement de temps pour y arriver. On débarrasse de cette façon le produit de l'iode qui y était mélangé par suite de réactions secondaires et du iodhydrate de diméthyl-p.-monamidotriphénylméthane qui pouvait s'y trouver par suite de ce que la réaction n'avait pas été complète. Ce iodhydrate était probablement, de même que le chlorhydrate de monamido non substitué, scindé par l'eau et la base allait en solution

[1] *Annal.*, CCVI, 166.

dans l'éther. En dissolvant ensuite l'iodométhylate dans l'eau on ne remarquait plus la formation de grumeaux bruns tels qu'on les avait observés avec le produit brut, et après deux cristallisations déjà on avait un produit pur. Quant au rendement, il n'était pas aussi bon qu'il aurait dû être ; j'aurais dû obtenir 4,3 gr. de iodométhylate et n'ai recueilli que 3,2 gr. de produit brut, probablement parce que je n'ai pas laissé réagir assez longtemps.

Le iodométhylate de dyméthyl-p.-monamidotriphénylméthane cristallise de l'eau en paillettes blanches brillantes. Son point de fusion je ne peux pas l'indiquer exactement, parce qu'il n'est pas resté stable. Il variait entre 185 et 189° ; ces variations sont dues probablement à une décomposition partielle aux approches du point de fusion. Le produit analysé fondait entre 185 et 186°.

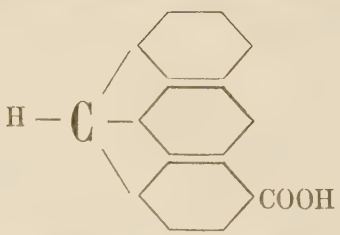
Le produit correspondant de MM. Fischer et Roser fondait entre 185 et 186°. Ces auteurs l'avaient également cristallisé de l'eau et obtenu sous forme de paillettes blanches.

Le dosage de l'iode, dans mon produit, par l'oxyde d'argent humide, a donné des résultats concordants :

0,5665 gr. de substance ont donné 0,1405 gr. d'argent métallique qui correspondent à 0,1651 gr. ou 29,14 % d'iode.

Calculé pour $C_{22}H_{24}NJ$: J 29,64 %.

Acide p. triphénylméthane-carboxylique



Par suite de la ressemblance frappante de tous les produits que j'avais eu entre les mains jusqu'ici avec les corps

correspondants de MM. Fischer et Roser, j'ai suivi, pour la préparation de l'acide p. triphénylméthane-carboxylique les indications de MM. Fischer et Fränkel [1] avec de légères modifications. Je suis parti de 1 gr. de monamidotriphénylméthane et l'ai diazoté de la façon ordinaire et introduit ensuite à froid dans une solution de cyanure cuivreux préparée comme l'indiquent MM. Fischer et Fränkel. Dès qu'on introduit le diazo dans cette solution il se forme un précipité brun et peu de temps après il y a un fort dégagement d'azote. On introduit avec précaution le reste de diazo et chauffe ensuite encore pendant environ une heure à 60° pour terminer la réaction. Le précipité, par suite de cela, fonce encore considérablement et se liquéfie en partie. Après refroidissement on sépare le liquide du précipité resolidifié et introduit celui-ci dans une solution alcoolique concentrée de soude ou de potasse caustique. On chauffe ensuite au bain-marie pour activer la réaction qui est très lente; on reconnaît qu'elle est terminée à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque de la solution. On évapore maintenant à sec la solution alcoolique et reprend le résidu fortement coloré par de l'alcali dilué. N'étant pas arrivé à décolorer cette solution par le noir animal, je l'ai précipitée bien à froid par de l'acide sulfurique dilué. Le précipité ainsi obtenu était formé de flocons bruns qui se redissolvaient facilement dans les alcalis, c'était donc bien un corps à fonctions acides. J'en ai obtenu quelques cristaux en faisant évaporer lentement sous l'exsiccateur une solution dans l'alcool dilué que j'avais décantée des impuretés qui s'étaient déposées en premier lieu. Ces cristaux formaient d'assez longues aiguilles en partie groupées en étoiles; ils n'étaient pas très fortement colorés et fondaient entre 157 et 160°.

[1] *Annal.*, CCXLI, 364.

Pour les purifier par recristallisation il y en avait trop peu. Cependant, ils suffirent largement à la détermination du point de fusion. Je dus aussi renoncer à un dosage, car il ne me restait plus de dérivé amidé pour refaire l'acide carboxylique.

Le point de fusion indiqué par MM. Fischer et Fränkel pour leur produit correspondant est 161-162°, température très voisine de celle à laquelle fondait mon produit. Ces auteurs indiquent d'ailleurs le point de fusion de l'acide o. triphénylméthane-carboxylique de la diphénylphtalide aussi à 161-162°, tandis que M. Bæyer avait trouvé 155-157°.

La forme cristalline de mon produit est toute semblable à celle que M. Fischer indique pour son acide. Enfin, j'ai pu constater, dans la transformation du dérivé amidé en dérivé carboxylique, toutes les particularités signalées par MM. Fischer et Fränkel. Donc ici aussi il y a une ressemblance complète entre les deux produits.

Le *résumé* de ce travail et les *conclusions* que l'on peut en tirer, on les trouvera à la fin de cette brochure.

Je dois cependant, avant de passer à la seconde partie de la présente dissertation, encore mentionner que, pendant que j'étais occupé au travail qu'on vient de lire, ont paru sur le même sujet deux publications, l'une de MM. v. Bæyer et Lœhr[1], l'autre de MM. O. Fischer et Gust. Fischer.[2] Les uns et les autres confirment les résultats que j'avais déjà obtenus auparavant, en tant qu'ils ont préparé les mêmes corps que moi; car ces publications sont venues chaque fois après que j'étais déjà fixé sur ce qui y était traité. Je n'en ai rien pris, si ce n'est une préparation du mononitrotriphénylméthane dans le travail de MM. von Bæyer et Lœhr; mais, comme on a vu, cela ne m'a mené à rien.

[1] *Ber.*, XXIII. 1621.
[2] *Ibid.*, XXIV. 727.

B. Sur le rôle du thiophène et du thiotolène amidés dans la formation de la fuchsine.

On a déjà souvent remarqué que dans les réactions dans lesquelles la benzine joue un rôle, on arrive à de meilleurs résultats quand on soumet encore à une purification ultérieure par l'acide sulfurique concentré la benzine commerciale, dite pure. Pour la préparation du triphénylméthane, par exemple, d'après la méthode de Friedel et Crafts on indique de prendre de cette benzine, et pour la préparation industrielle de la résorcine on ne se sert aussi que de benzine purifiée.

En traitant la benzine par l'acide sulfurique on lui enlève différentes impuretés, une entre autres, qui n'y est contenue que dans d'assez faibles proportions, 0,5 %, mais qui, malgré cela, paraît exercer une influence assez forte, le thiophène C_4H_4S. Ce corps fut découvert en 1883 par M. Victor Meyer; l'étude approfondie qu'il en fit lui démontra qu'il était en tous points semblable à la benzine. On s'explique ainsi facilement la présence de composés thiophéniques dans les dérivés de la benzine. Leur élimination repose sur la propriété qu'ils ont de s'attaquer plus facilement que la benzine et ses dérivés. Cependant le thiophène ne se trouve pas dans toutes les benzines, on n'a jusqu'ici constaté sa présence que dans une sorte, celle obtenue par distillation du goudron de houille. Les benzines naturelles, c'est-à-dire celles préparées par l'acide benzoïque retiré de la résine et de l'urine des herbivores, ne donnent aucune des réactions du thiophène.

De même que la benzine le thiophène a aussi ses homologues; on a constaté la présence de dérivés thiophéniques dans le toluène et le xylène commercial, ils ont été nommés

thiotolène et thioxène. On les élimine également par un traitement à l'acide sulfurique concentré.

M. Bidet[1] a constaté que les dérivés de la benzine qui ne contenaient pas de dérivés thiophéniques étaient sous certains rapports, vis-à-vis de la lumière et de l'air, par exemple, beaucoup plus stables que les produits ordinaires. Ainsi, d'après cet auteur, la nitro-benzine et le phénol exempts de dérivés thiophéniques ne se colorent plus du tout à la lumière, la coloration de l'aniline qui ne contient pas d'amidothiophène ne va pas au-delà du jaune.

Dans le même travail M. Bidet prétend que l'aniline, l'ortho- et la paratoluidine qui se trouvent dans les conditions de pureté précitées ne donnent plus que des traces de fuchsine quand on les oxyde ensemble par l'acide arsénique; la présence d'amidothiophène et thiotolène aurait donc une certaine influence sur la formation de cette matière colorante, soit que ces corps amorcent seulement la réaction, soit qu'ils augmentent en général le rendement. La chose paraissait assez importante pour qu'on l'étudiât de plus près.

Pour être sûr des résultats, c'est-à-dire pour constater d'une façon non douteuse, s'il revient réellement au thiophène et à ses dérivés le rôle que leur attribue M. Bidet, j'ai d'abord préparé de l'aniline et de la toluidine avec de la benzine et du toluène qui ne provenaient pas du goudron de houille. Mais les résultats ainsi obtenus pouvaient être différents de ceux auxquels on arrive en partant de benzine et de toluène du commerce; pour constater ceci j'ai encore éliminé de benzine et de toluène ordinaires les dérivés thiophéniques et préparé avec ces produits ainsi purifiés les composés dont j'avais besoin.

---

[1] *Compt. rend.*, CVIII, 520.

Dérivés de la benzine naturelle.

Comme point de départ j'avais à ma disposition de la benzine préparée avec de l'acide benzoïque retiré de l'urine des herbivores. La nitration a été faite avec le mélange sulfo-nitrique dans les conditions ordinaires. La nitrobenzine obtenue, distillée, était presqu'incolore, elle n'était que légèrement teintée de jaune tirant sur le vert. Par l'exposition à la lumière sa couleur n'a pas été altérée. Son odeur était plus agréable et moins piquante que celle de la nitrobenzine commerciale.

La réduction a été faite par l'étain et l'acide chlorhydrique. L'aniline distillée à la vapeur d'eau était absolument incolore. Distillée seule ensuite elle n'était pas colorée non plus, mais la couleur a changé au bout de peu de temps. Je l'ai redistillée, mais cela n'a pas servi ; après quelques semaines elle était de nouveau colorée en brun clair, mais cette coloration n'a plus foncé par la suite. C'est par cette propriété que cette aniline se distingue du produit commercial qui s'altère de plus en plus. Quant à l'odeur, elle est absolument semblable à celle des amines aromatiques primaires, peut-être un peu plus prononcée que celle de l'aniline ordinaire. Au bout d'une année on y remarquait aussi un peu celle de l'isonitryle.

Toluène naturel et ses dérivés.

Le toluène qui m'a servi de point de départ a été obtenu par distillation sèche du beaume de Tolu. J'ai introduit 90 gr. de beaume dans une cornue assez spacieuse et chauffé à feu nu. Le beaume fond et émet peu à peu des vapeurs qui se condensent dans le réfrigérant en une partie liquide et une partie cristallisée. La partie liquide se compose,

d'après M. Deville [1] de deux hydrocarbures, le tolène, Eb. 170°, et le benzoène qui est notre toluène, et d'éther benzoïque, Eb. 211° actuellement. M. Deville indique 208-209° : dans la partie cristallisée on trouve deux acides, l'acide benzoïque en quantité prédominante et un peu d'acide cinnamique, et une substance en partie absorbable par les alcalis, bouillant avec décomposition partielle à 340°, la cinnaméine. Pour séparer le toluène de ce mélange, j'ai d'abord traité les produits de la distillation par de la soude caustique, qui a neutralisé les acides, ensuite extrait à l'éther ce liquide alcalin et distillé l'éther au bain-marie avec un appareil à tractionner à trois boules. Après avoir chassé complètement l'éther de cette façon j'ai fractionné le résidu liquide à l'aide du même appareil. J'ai obtenu, en recueillant ce qui avait passé entre 105°, température à laquelle la distillation a commencé et 125°, température au-delà de laquelle il n'a plus rien passé à travers l'appareil à tractionner, 2 gr. d'un liquide incolore à odeur complexe. La quantité de ce liquide n'était pas assez grande pour que je pusse tenter une seconde rectification, j'ai donc immédiatement procédé à la nitration. J'ai pris dans ce cas de l'acide nitrique fumant au lieu du mélange sulfo-nitrique et y ai introduit peu à peu l'hydrocarbure ; dès le premier moment on a remarqué l'odeur caractéristique des dérivés nitrés. La nitration terminée, j'ai extrait à l'éther le produit nitré bien lavé et, après avoir séché cette solution, de nouveau chassé l'éther comme j'ai indiqué précédemment. Le résidu sentait fortement les produits nitrés. Mais il ne devait pas être du nitrotoluène pur, car à la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique il a laissé un résidu solide insoluble. La réduction terminée, j'ai rendu alcalin, fait passer un courant

[1] *Ann. chim. phys*, 3 sér., III, 151.

de vapeur d'eau, extrait les eaux de distillation à l'éther et, pour recueillir l'amine, laissé évaporer celui-ci lentement. De cette façon, j'ai obtenu 1,5 gr. d'un liquide jaune qui était un mélange d'ortho- et de paratoluidine contenant un peu plus du dérivé para que de l'autre. L'odeur n'était pas pure : celle de l'amine aromatique primaire prédominait, mais elle était rendue un peu plus agréable par celle de produits secondaires. La couleur n'a pas tenu à la longue. Au bout de quelque temps déjà elle avait foncé et plus tard elle est devenue absolument semblable à celle des toluidines commerciales.

En mélangeant 0,5 gr. de l'aniline décrite plus haut avec 0,8 gr. de la toluidine dont je viens de parler — je ne prends que 0,8 gr. au lieu de 1 gr. comme on fait d'ordinaire, parce que mon mélange contient plus de paratoluidine que ceux dont on se sert habituellement — ajoutant 1,04 gr. de chlorure mercurique et chauffant pendant quelque temps au bain-marie j'ai obtenu une solution d'un colorant rouge, ayant en solution aussi bien que sur la fibre absolument la couleur de la fuchsine.

En oxydant le mélange des deux toluidines seules il s'est également formé un colorant rouge, mais il ne tirait pas autant sur le violet que le précédent.

Passons maintenant aux :

Dérivés de la benzine et du toluène commercial.

Les deux hydrocarbures ont été purifiés d'après la méthode connue, en les secouant avec 10 % en volume d'acide sulfurique concentré. Comme, après que j'avais employé pour 2 kilogr. de benzine 1200 gr. et pour autant de toluène 1600 gr. d'acide sulfurique, ce dernier se colorait encore toujours, j'ai distillé les deux hydrocarbures après les avoir

bien lavés. Après cela la benzine ne donnait plus du tout la réaction de l'indophénine et le toluène ne montrait plus celle de Laubenheimer ; seulement, agité avec de l'isatine en solution d'acide sulfurique concentré il colorait encore celui-ci en vert bleuâtre. Pour voir d'où provenait cette coloration, j'ai secoué trois fois un même échantillon de toluène avec de l'isatine et de l'acide sulfurique concentré ; la troisième fois il n'y avait plus de bleu dans la coloration de l'acide sulfurique. C'était donc une substance éliminable par l'acide sulfurique qui avait provoqué cette coloration bleue. Il est probable que le toluène contenait encore un peu de benzine et que c'était le thiophène de celle-ci qui produisait le bleu. J'ai donc encore agité le toluène avec de l'acide sulfurique en ajoutant chaque fois quelques gouttes d'acide nitrique concentré, parce que j'avais appris que de cette façon on arrivait plus vite à un produit pur, et, pour être absolument sûr de la benzine je lui ai aussi encore fait subir ce traitement. Dès que le toluène et l'isatine n'ont plus donné que la coloration due à la tolu-isatine, c'est-à-dire un brun-verdâtre, j'ai cessé. A ce moment j'avais employé pour 2 kilogr. de benzine 2,1 kilogr. et pour autant de toluène 3,8 kilogr. d'acide sulfurique concentré. Ce long traitement m'a naturellement fait perdre une certaine quantité des deux hydrocarbures, de sorte que je n'en ai plus obtenu que 1500 gr. de chaque.

La nitration a été faite pour les deux avec le mélange sulfo-nitrique (1 partie d'acide nitrique à 70 % sur 2 parties d'acide sulfurique à 97 %), à 20° environ.

Je n'ai conservé qu'un peu de nitrobenzine. Elle n'a guère été altérée par la lumière. Après des mois d'exposition elle n'était encore que légèrement jaune avec un petit reflet vert. Son odeur était plus agréable et moins piquante

que celle de la nitrobenzine ordinaire. Ce produit concorde donc sous tous les rapports avec celui préparé au moyen de la benzine naturelle.

Pour *la réduction* j'ai pris un mélange d'étain et de sel d'étain avec de l'acide chlorhydrique concentré. J'ai isolé les amines comme on le fait d'ordinaire.

Quant aux propriétés, celles de l'aniline concordent avec celles indiquées pour l'aniline naturelle : cependant la coloration était, dans ce cas, un peu plus prononcée que précédemment.

La toluidine s'est encore moins bien maintenue : elle est devenue moyennement brune. L'odeur était celle de la toluidine ordinaire.

Pour faire l'essai de la fuchsine, j'ai mélangé ces amines dans les proportions indiquées dans « Schultz, Chemie des Steinkohlentheers », et chauffé dans un bain d'acide sulfurique à 180° environ. Peu de temps déjà après qu'une partie des bases eut distillé, le contenu de la cornue, sous l'influence de l'acide arsénique se prit en une masse rouge foncé, à éclat métallique. Cette masse extraite à l'eau chaude, a donné une solution rouge, de laquelle le colorant s'est précipité par addition de sel marin sous forme d'une poudre vert-cantharide. En partant de 3 gr. de mélange de bases, j'ai obtenu 1 gr. de colorant, ce qui est le rendement ordinaire.

Si, à une solution de ce colorant dans l'eau, on ajoute un alcali, il y a décoloration complète. L'éther extrait de cette solution un colorant jaune fluorescent (Réaction de la phosphine). La laine se teint en rouge, aussi bien dans la solution du colorant tel quel, que dans une solution alcaline incolore.

A toutes ces réactions, il est impossible de ne pas reconnaître la fuchsine. Tout concorde : les phénomènes qui se

produisent pendant la fusion, le rendement, les produits accessoires, l'aspect du colorant sur la fibre, sa façon de tirer, etc., etc.

Conclusion.

D'après ce qu'on vient de voir, il est absolument inadmissible que le thiophène ou plutôt l'amidothiophène et son homologue du toluène jouent un rôle quelconque dans la réaction qui donne naissance à la fuchsine.

Je citerai encore comme preuve à l'appui de cette affirmation d'abord le fait que M. V. Meyer n'a pas pu obtenir de corps analogue à la fuchsine avec l'amidothiophène.[1]

Ensuite, dans un second travail[2] sur un sujet analogue à celui qui a donné lieu aux présentes recherches, M. Bidet ne parle que de l'altération que subissent certains dérivés aromatiques, tant artificiels que naturels, par l'action de l'air et de la lumière, mais ne mentionne rien quant à la formation de matières colorantes.

Enfin, il a paru tout récemment — le travail que je viens de résumer était terminé depuis longtemps — une publication de M. Goldberg[3] qui avait étudié la même question que moi sur l'instigation de M. Victor Meyer; cet auteur confirme exactement ce qui a été dit plus haut.

C. Sur la condensation de quelques amines aromatiques méta-méthylées avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol.

On sait que si, dans les mélanges qu'on prend pour faire la fuchsine, on remplace l'aniline, l'orthotoluidine, etc., par

[1] V. Meyer, *Thiophengruppe*, 111.
[2] *Compt. rend.*, CXI, 47.
[3] *Ber.*, XXIV, 3552.

des bases substituées en méta de l'amide, on n'obtient plus de rouge. Le carbinol ainsi obtenu contient deux restes de base métasubstituée. Il était intéressant de voir, si un seul reste de ce genre produirait le même effet. M. Nœlting a entrepris des recherches dans ce sens et le présent travail en forme une partie.

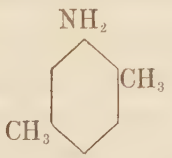
Cet auteur s'est servi, pour obtenir les dérivés en question, d'une réaction découverte, il y a quelques années, par M. A. Kern et brevetée par la «Badische Anilin- und Sodafabrik ».[1] Il part du tétraméthyldiamidobenzhydrol et le condense avec des amines primaires, secondaires et tertiaires. Il obtient de cette façon des leucobases de triphénylméthane qui ne sont pas, il est vrai, des rosanilines simples comme les fuchsines, mais ceci ne tire pas à conséquence pour notre cas. Toutes les leucobases préparées au moyen de cette réaction ont donné des matières colorantes par oxydation. Donc un seul noyau substitué en méta de l'amide n'empêche pas la formation de colorants.

Passons maintenant à la description des différentes leucobases que j'ai préparées.

Tétraméthyltriamidoparaxylyltriphénylméthane

$$H - C \begin{cases} - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_6H_2\,(CH_3)_2\,NH_2 \end{cases}$$

Pour obtenir ce corps on condense de la paraxylidine



(1 mol.) avec du tétraméthyldiamidobenzhydrol (1 mol.) obtenu par réduction de la kétone de Michler par l'amal-

[1] Friedlænder, *Theerfarbenfabrication*, 1888, p. 75.

game de sodium. Les quantités à prendre pour la condensation sont les suivantes : p. xylidine 6,8 gr. = 10 % en plus que la quantité qui représente une molécule; hydrol 13,5 gr. quantité équivalant exactement à une molécule. On prend un excès d'amine pour être sûr que tout l'hydrol sera condensé ; car s'il en reste, on ne peut s'en débarrasser que très difficilement et, en outre, son élimination entraîne la perte d'une grande quantité de produit de condensation. La condensation s'opère en solution d'acide chlorhydrique, quantité théorique, soit une molécule pour l'amine, additionnée de la quantité nécessaire pour dissoudre les 10 % d'excès de celle-ci, et deux molécules pour l'hydrol ; en tout il m'en a fallu 16 gr. Pour que le tout aille facilement en solution, on ajoute encore en eau cinq fois le poids de l'hydrol, soit 68 gr.

On dissout d'abord la xylidine dans l'acide chlorhydrique dilué et verse cette solution sur l'hydrol contenu dans un petit matras. L'hydrol se dissout presqu'instantanément. La couleur de la solution est d'abord bleue, mais passe rapidement au vert olive. On chauffe maintenant au bain-marie pendant 6 à 8 heures. En commençant le soir, la condensation est terminée le lendemain matin. Pour s'en assurer on procède ainsi : Un petit échantillon de la solution est dilué et neutralisé par l'ammoniaque. Le précipité qui se forme et qui représente la base de condensation, est redissous dans un grand excès d'acide acétique glacial. On peut considérer la réaction comme terminée, quand ce traitement ne produit plus une coloration bleue de la solution à froid.

On dilue alors et précipite lentement par de l'ammoniaque dilué et bien à froid, pour empêcher que la base goudronne. Le petit excès d'amine qu'on a mis pour la condensation ne nuit pas, surtout si on précipite en solution diluée, elle se dissout alors en grande partie dans l'eau. On lave bien le

précipité et le sèche, le mieux dans le vide pour empêcher qu'il ne s'oxyde à la surface.

La cristallisation va très bien. On dissout la base dans l'alcool — il faut en prendre une assez grande quantité, car elle n'y est guère soluble — filtre la solution qui a bleui par suite de l'oxydation d'une petite partie de la leucobase, et y verse, pendant qu'elle est encore chaude, de l'eau presque bouillante jusqu'à persistance d'un léger trouble. On chauffe encore une fois et laisse refroidir lentement. La leucobase se dépose alors assez vite en petits cristaux brillants, colorés en vert jaunâtre : sous le microscope ils ont la forme de prismes pointus, fondant à 192° et très stables à l'air.

L'analyse a donné les chiffres suivants qui concordent bien avec la formule $C_{25}H_{31}N_3$.

0,1856 gr. de substance ont fourni 0,5477 gr. CO_2 et 0,1459 gr. H_2O, ce qui fait :

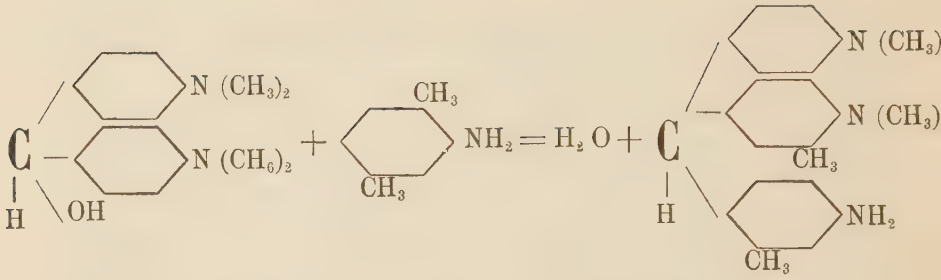
	C	H
Calculé.....	80,43 %	8,31 %
Trouvé.....	80,5 %	8,73 %

Pour l'azote 0,2462 gr. de substance ont fourni 25,6 cm^3 d'azote à 23° et $756^{m/m}$ de pression, ce qui équivaut à

	N
Calculé	11,26 %
Trouvé.....	11,66 %

En oxydant la leucobase au peroxyde de plomb ou au chloranile on obtient un colorant bleu violacé. Ce colorant tire bien sur soie et coton mordancé au tannin, moins bien sur laine.

La constitution de cette leucobase, d'après ce qu'on a observé pour les condensations de tétraméthyldiamidobenzhydrol, est donnée par les formules suivantes :



Produit de condensation de l'hydrol avec la diméthyl-paraxylidine.

Ce corps s'obtient en condensant avec l'hydrol la diméthylparaxylidine. J'indiquerai plus bas la préparation et quelques propriétés de la diméthylparaxylidine. Pour ce qui en est de la leucobase, elle est bien plus difficile à obtenir que son analogue avec la paraxylidine non substituée, par suite du peu de dispositions de la diméthylparaxylidine à se combiner avec l'hydrol. J'avais d'abord mis en travail des quantités correspondantes à celles que j'ai indiquées pour la paraxylidine. Après avoir chauffé au bain-marie pendant 24 heures, la réaction de l'hydrol apparaissait encore. J'ai alors encore ajouté 10 % de base avec la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique pour la dissoudre et continué à chauffer pendant 24 heures. Au bout de ce temps la condensation était terminée en majeure partie. Pour éliminer encore autant que possible avant la cristallisation l'hydrol qui pouvait être resté inattaqué, j'ai d'abord ajouté à la solution diluée de l'alcali seulement jusqu'à formation d'un fort trouble, en supposant que l'hydrol aurait des propriétés moins basiques que le produit de condensation et, par conséquent, précipiterait d'abord. Dans la solution filtrée la base était ensuite mise en liberté par plus d'alcali. Mais on n'arrivait pas à l'obtenir autrement que goudronneuse,

par suite de ce que le grand excès de diméthylparaxylidine qui était resté inattaqué précipitait en même temps. En distillant à la vapeur d'eau on se débarrassait de la xylidine, mais la leucobase devait absolument être redissoute dans l'acide et reprécipitée ensuite, pour qu'on pût s'en servir. Je profitai de cela pour tâcher d'arriver à une condensation absolument complète. Je pris, pour redissoudre, la quantité théorique d'acide, ajoutai encore 5 % de diméthylxylidine de la quantité que j'avais prise primitivement pour condenser et chauffai ce mélange encore pendant une nuit. Le lendemain, je diluai un peu la solution, y introduisis environ un gramme de sel d'étain et chauffai pendant 3 à 4 heures au bain-marie. Après la précipitation et filtration du sulfure d'étain, la base se précipitait toute blanche. Je la séchai comme j'ai indiqué plus haut.

Mais malgré toutes les précautions prises et malgré ses belles apparences j'eus encore fort à faire pour l'avoir cristallisée. A la fin j'y suis arrivé en procédant ainsi : Le produit brut a été traité par l'alcool au bouillon. Tout ne se dissout pas, même après une ébullition assez prolongée. Pour la quantité d'alcool à prendre on s'arrange de façon à ce qu'il y en ait assez pour que la solution ne se trouble pas de suite après qu'on l'a enlevée du feu. On filtre du résidu insoluble et laisse reposer. Au bout de quelques heures il se forme un dépôt goudronneux. On filtre et concentre en observant de nouveau les mêmes précautions que précédemment. Il se forme de nouveau un dépôt goudronneux. On continue à concentrer et on arrive peu à peu à un dépôt qui est micro-cristallin. Ce dépôt traité à froid par l'éther devient franchement cristallin, probablement par suite de ce que l'éther dissout les goudrons qui entouraient encore la leucobase. En la dissolvant ensuite dans l'alcool on l'obtient magnifiquement cristallisée, selon les cas en

petites paillettes ou en petites aiguilles assemblées en groupes. Si, au lieu de prendre de suite de l'alcool, on dissout d'abord dans très peu de benzine et qu'à la solution filtrée on ajoute de l'alcool bouillant et un peu d'eau, on obtient des cristaux plus grands qui représentent des prismes plats assez larges. Le point de fusion est resté constant après quatre cristallisations. Il est situé à 172-173°, mais les cristaux se désagrègent déjà à partir de 165-166°. Quant au rendement en produit cristallisé, j'ai eu, en partant des quantités indiquées plus haut, juste assez de cristaux pour la détermination du point de fusion. Mais déjà le rendement en produit brut est de beaucoup inférieur au nombre théorique ; au lieu de 12 gr. j'en ai obtenu 7 ou 8. Je n'ai pas trouvé ce qui pouvait être cause de cela, mais ce qui est certain, c'est que, quand on veut condenser une amine qui ne se combine que difficilement avec l'hydrol, plus on fait durer l'opération de condensation, plus le rendement en produit brut devient mauvais. La diméthylparaxylidine se comporte, dans ce cas, d'une façon tout analogue à la diméthylorthotoluidine, avec laquelle elle a, d'ailleurs, encore plus de ressemblance.

La leucobase précipitée par l'alcali après traitement au sel d'étain forme une poudre blanche, grisâtre, qui se tient assez bien à l'air. Quand elle est pure, elle se dissout facilement dans la benzine, difficilement dans l'alcool; dans l'éther et la ligroïne elle est presqu'insoluble. Les cristaux sont également incolores, mais ils bleuissent assez facilement à l'air.

Je dois encore ajouter que, pour obtenir la base pure, le traitement au sel d'étain n'est pas indispensable.

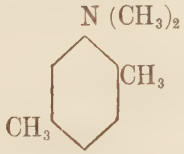
Le colorant qu'on obtient par oxydation au peroxyde de plomb diffère de celui de la paraxylidine non méthylée en ce sens qu'il est beaucoup plus violet et qu'il produit sur

tissu des tons bien plus vifs. Il tire de la même façon que le colorant de paraxylidine simple.

Les résultats obtenus à l'analyse, pour la leucobase, n'ont pas été complètement d'accord avec la théorie. Je n'ai dosé que l'azote. Trois dosages exécutés avec des substances purifiées de dosage en dosage par recristallisation, ont donné des chiffres parfaitement concordants entre eux, mais toujours trop élevés de 0,9 %. Je n'ai pas pu trouver la cause de cette inexactitude, parce qu'il y avait trop de difficultés à obtenir une quantité de produit pur permettant de faire les recherches nécessaires. C'est pour la même raison que j'ai dû m'abstenir de faire le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Comme l'analyse de cette leucobase n'a pas donné les résultats attendus, je ne veux rien dire quant à sa constitution. Cependant il est fort probable qu'elle est tout analogue à celle de la base de paraxylidine non substituée.

Diméthylparaxylidine



On a préparé jusqu'ici quatre diméthylxylidines. La première bout à 196°,[1] la deuxième à 203-205°,[2] la troisième à 200-202°,[3] la quatrième est cristallisée et fond à 87°.[4] On ne connaît la constitution que de la deuxième; c'est le dérivé de la métaxylidine asymétrique 1-3-4. Celle que je

[1] *Ber.*, V, 712.
[2] *Ibid.*, V, 714, et XVI, 32.
[3] *Ibid.*, XVI, 32.
[4] *Ibid.*, VI, 446.

vais décrire bout à 197-198° dans les conditions ordinaires et à 201,5-202,5°, quand le thermomètre plonge entièrement dans la vapeur. Sa préparation est la suivante. On chauffe en autoclave pendant 6 heures environ à 100° 60,5 gr. de paraxylidine avec 230 gr. d'iodure de méthyle et 30 gr. d'alcool méthylique. J'avais pris les quantités nécessaires pour faire l'iodométhylate, mais, comme on verra par la suite, il ne s'en est presque pas formé. Après refroidissement on fait passer un courant de vapeur d'eau dans le produit de la réaction pour chasser l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle en excès. Si, pendant cette opération, on laisse la solution qui reste dans le ballon se concentrer, elle se prend par refroidissement en une masse cristalline brune. Ces cristaux sont probablement formés par l'iodhydrate de la base tertiaire; car en les traitant par de l'alcali et distillant ensuite à la vapeur d'eau, il passe une huile incolore qui a été reconnue ensuite comme de la diméthylparaxylidine. Le liquide restant dans le ballon ne contient qu'une très petite quantité d'iodométhylate, à en juger d'après le rendement en base tertiaire, qui était de 53 gr. Pour la purifier, c'est-à-dire pour en éliminer la base secondaire qu'elle aurait encore pu contenir je l'ai traitée par de l'anhydride acétique (10 gr.) à l'ébullition pendant 10 minutes, versé le tout dans l'eau et fait passer un courant de vapeur d'eau. L'huile qui avait passé a ensuite été réunie à ce qui s'était dissous dans les eaux de distillation, le tout séché sur de la potasse caustique et distillé. Les $^4/_5$ ont passé entre 197 et 199°, $^1/_{10}$ entre 199 et 205° et $^1/_{10}$ avant 197°, du résidu il n'y en a presque pas eu. Le rendement en produit distillé a été tel qu'on peut supposer que le produit brut ne contenait pas de base secondaire.

Le point d'ébullition que je viens d'indiquer concorde exactement avec celui d'un produit que j'avais obtenu aupa-

ravant par décomposition de la base de triméthylparaxylyl ammonium. Pour plus de sûreté j'ai encore pris le point d'ébullition des deux produits dans des conditions absolument pareilles et en plongeant le thermomètre entièrement dans la vapeur. J'ai trouvé pour le produit fait avec la base ammonium 202,5° pour celui obtenu directement 201,5° comme température d'ébullition ; cette légère différence provient probablement de ce que le premier produit n'était pas aussi pur que le second.

L'analyse a donné comme résultats :

	C	H
Calculé.....	80,54 %	10,07 %
Trouvé.....	81,1 %	10,08 %

Ces pour cent ont été déduits des données suivantes :

La quantité de substance employée était de 0,2317 gr. qui ont donné naissance à 0,6890 gr. de CO_2 et 0,2103 gr. d'H_2O.

Pour l'azote deux dosages ont été effectués. Dans l'un 0,1329 gr. de substance ont fourni 11,6 cm³ d'azote à 17° et 732^m/^{m} de pression ; pour le second les données étaient : substance : 0,2009 gr. 17,5 cm³ d'azote à 20° et 743^m/^{m} de pression.

Ces résultats calculés en pour cent deviennent :

	N	I	II
Calculé.....		9,39 %	9,39 %
Trouvé.....		9,75 %	9,73 %

La diméthylparaxylidine forme une huile absolument incolore, quand elle est fraîchement distillée ; elle ne se colore pas rapidement à la lumière. Sa solubilité dans l'eau n'est pas très grande ; sa densité est moindre que celle de l'eau.

D'après ce que nous avons vu, cette base ne paraît pas former facilement de combinaison ammonium.

On n'arrive pas non plus à la transformer en dérivé nitroso. Traitée par le nitrite de soude dans les mêmes conditions que la diméthylaniline, la solution chlorhydrique ne laisse pas déposer le moindre cristal de chlorhydrate de nitroso. Par contre, si on l'extrait à l'éther aussi longtemps que celui-ci se colore, on retire de la solution éthérée par évaporation une huile brune, ayant l'odeur caractéristique des nitrosamines et qui paraît être le dérivé nitrosé de la monométhylparaxylidine. 1,5 gr. de diméthylxylidine traités par le nitrite de soude ont fourni 0,5 gr. de nitrosamine. Je tiens à faire remarquer spécialement que cet essai a été fait avec un produit qui avait auparavant été traité par l'anhydride acétique et distillé et qui, par conséquent, ne pouvait plus contenir de monométhylxylidine.

Produit de condensation de l'hydrol avec le diéthylparaxylidine.

La diéthylparaxylidine dont je me suis servi pour cette condensation avait été préparée autrefois dans notre laboratoire. Avant de m'en servir je l'ai redistillée; elle a passé en majeure partie à 210°. Les quantités employées pour la condensation sont les suivantes :

Hydrol 3 gr. (1 mol.).
Diéthylparaxylidine 2 gr. (5 % en plus qu'une molécule).
Acide chlorhydrique pur 3,5 gr.
Eau 15 gr.

Pour la condensation j'ai opéré comme pour les leucobases précédentes. Mais je ne suis pas arrivé à empêcher que le produit goudronne à la précipitation. Après plusieurs essais entrepris pour le purifier, j'ai trouvé le suivant, qui m'a donné des résultats satisfaisants. On précipite la base dans un entonnoir à robinet et l'extrait immédiatement à l'éther,

sèche la solution éthérée et évapore. Le fond du vase est alors recouvert de cristaux qui sont encore entourés d'une espèce de glue; elle se laisse facilement enlever en traitant par un peu d'alcool à froid. La base cristallise alors facilement de l'alcool absolu et dilué, en paillettes ou en petits prismes: la forme des cristaux ressemble à celle des leucobases déjà décrites. Seulement le rendement en produit pur laisse beaucoup à désirer. Je n'en ai recueilli en tout que 0,15 gr. qui ont été complétement employés pour la détermination du point de fusion. Après quatre cristallisations il est resté constant à 172°, seulement les cristaux se désagrégeaient déjà fortement à 166°. Ce qui est curieux, c'est la concordance de ce point de fusion avec celui du produit de condensation de diméthylparaxylidine. Les deux produits ne peuvent cependant pas être identiques, car les amines qui ont servi à leur préparation avaient des points d'ébullition tout différents.

Il y a, en outre, encore une légère différence entre eux pour ce qui concerne leur solubilité dans l'alcool; celui-ci s'y dissout bien plus facilement que le produit de diméthylparaxylidine. Mais les cristaux sont tout aussi peu stables, ils bleuissent également vite à l'air.

L'analyse de ce corps n'a pas pu être faite faute de substance.

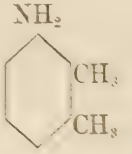
L'oxydation de cette leucobase soit au peroxyde de plomb, soit au chloranile donne un bleu violet en tout semblable à celui de la xylidine diméthylée.

Quant à la constitution, elle doit être analogue à celle du produit de paraxylidine non substituée, mais comme il n'y a pas d'analyses, je ne veux pas me prononcer.

Tétraméthyltriamido-v.-orthoxylyldiphénylméthane

$$H - C \begin{matrix} - C_6H_4N(CH_3)_2 \\ - C_6H_4N(CH_3)_2 \\ - C_6H_2(CH_3)_2NH_2 \end{matrix}$$

L'orthoxylidine dont je me suis servi pour préparer ce produit est l'orthoxilidine voisine



Elle avait été préparée autrefois dans notre laboratoire d'après les indications de MM. Nœlting et Forel[1]. La condensation a été faite comme les précédentes. La réaction est de nouveau très lente. Après avoir chauffé au bain-marie pendant 24 heures et malgré un excès de xylidine de 20 % de la quantité théorique la réaction de l'hydrol apparaissait encore toujours. Ce n'est qu'après avoir ajouté encore environ 5 % de xylidine et chauffé encore pendant quelques heures, que je pus considérer la réaction comme terminée, quoique tout l'hydrol n'eût pas encore complètement disparu. Le rendement a été tout à fait en conséquence. 2,2 gr. d'hydrol n'ont donné que 2,3 gr. de produit de condensation brut. La cristallisation n'a pas été facile non plus. La méthode suivie consiste à traiter le produit brut par juste assez d'alcool pour qu'il s'y dissolve à l'ébullition. Après un repos de quelques heures, la solution s'est presqu'entièrement prise en une masse cristalline encore fortement imprégnée de goudron. On triture bien le tout sur de la porcelaine poreuse : de cette façon on arrive à éliminer la

[1] *Ber.*, XVIII. 2071.

plus grande partie des goudrons, seulement on perd aussi beaucoup de substance. En redissolvant maintenant le produit ainsi purifié dans l'alcool absolu en quantité pas trop grande et laissant refroidir lentement on obtient la base cristallisée en magnifiques petites aiguilles groupées en verrues. Ce n'est qu'après la septième cristallisation que leur point de fusion n'a plus changé ; il est situé à 168°, mais les cristaux se désagrègent déjà à 165-166°.

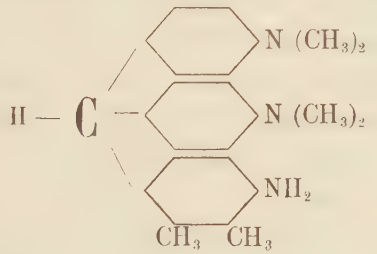
Quand il est pur, ce corps représente, à l'état amorphe, une poudre blanche, grisâtre qui bleuit peu à peu à l'air. Les cristaux purs sont absolument incolores, mais ils bleuissent également, quand on les conserve. Cette leucobase est, de toutes celles que j'ai préparées, celle qui se dissout le plus facilement dans l'alcool.

L'oxydation au peroxyde de plomb ou au chloranile donne un beau colorant bleu, qui tire sur coton tannaté, soie et laine comme c'est indiqué pour les leucobases déjà décrites.

En fait d'analyse, le manque de substance ne m'a permis de faire qu'un dosage d'azote.

0,1780 gr. de substance ont donné 18 cm³ d'azote à la température de 21° et à une pression de 753$^{m}/_{m}$; d'où il résulte une teneur en azote de 11,4 %. La théorie indique 11,26 %.

Quant à la constitution de cette base elle est la suivante :



Tétraméthyltriamidométatolyldiphénylméthane

$$H - C \begin{matrix} - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_6H_3\,CH_3\,NH_2 \end{matrix}$$

Ce produit avait déjà été préparé autrefois dans notre laboratoire par M. Stœcklin. Je l'ai repréparé, parce qu'il m'en fallait pour un produit dont j'aurai encore à parler plus tard. En même temps, j'ai profité de l'occasion pour en déterminer exactement le point de fusion.

L'amine employée était la métatoluidine. Je suis parti de 18,9 gr. d'hydrol avec lesquels j'ai condensé 7,9 gr. de toluidine, quantité égale à 5 % d'excès de la quantité théorique. La condensation va facilement, le rendement en produit brut est bon. Seulement la cristallisation offre de nouveau quelques difficultés. Un traitement au sel d'étain n'a pas produit d'effet appréciable. Je me décidai alors à redissoudre le produit de condensation dans la quantité théorique d'acide chlorhydrique, d'ajouter encore assez de métatoluidine pour qu'il y en ait un excès de 10 % et de chauffer pendant quelques heures. Un échantillon traité de cette façon, précipité par l'alcali et lavé à froid à l'alcool était devenu difficilement soluble dans l'alcool bouillant et cristallisait par refroidissement. Mais quand je voulus traiter le reste du produit de la même façon, je n'obtins que des cristaux englués qu'il fallut de nouveau purifier en les triturant sur de la porcelaine poreuse. Après ce traitement on parvenait à les cristalliser de l'alcool dilué. Seulement, pour les obtenir purs à tel point que le point de fusion restât constant, il fallut les recristalliser assez souvent, vu que dans les premières cristallisations, il se déposait toujours des quantités assez notables de produits amorphes à côté des

cristaux, et on ne parvenait pas à séparer ceux-ci complètement des autres.

Le produit pur fond à 153-154° après s'être fortement désagrégé déjà à 148-149°.

Les cristaux, au moment où on les sépare de leurs eaux-mères, sont incolores, mais ils changent à la longue. La base, à l'état amorphe, présente une poudre blanche, grisâtre. Une fois purifiée, elle cristallise de tous les dissolvants usuels, comme j'ai pu m'en convaincre. Sa solubilité dans l'alcool est un peu plus faible que celle du produit de condensation d'orthoxylidine.

L'analyse a donné les résultats suivants, d'après M. Stœcklin :

	C	H	N
Calculé.....	80,2	8,1	11,7
Trouvé.....	80,4	8,4	12,0

Par oxydation, cette leucobase donne un colorant bleu violacé, tout semblable à celui de la paraxylidine.

Il en est de même pour la constitution.

Pour voir quelle influence un groupe quinoléique introduit dans la molécule exercerait sur la nuance du colorant, j'ai quinoléisé deux des leucobases que je viens de décrire, celles obtenues avec la paraxylidine et la métatoluidine. Ce traitement modifie la nuance du colorant en ce sens qu'elle la fait passer du bleu au vert. L'action est, par conséquent, la même que si le groupe amide, au lieu d'être quinoléisé, avait été éliminé.

Tétraméthyldiamidoparaxyloquinyldiphénylméthane

$$H - C \begin{matrix} - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_9H_4\,(CH_3)_2N \end{matrix}$$

Les quantités mises en travail ont été :

Produit de condensation d'hydrol avec paraxylidine 7,5 gr. (1 mol.).

Acide picrique, servant d'oxydant à la place de nitrobenzine 0,78 gr. ($^1/_6$ de molécule).

On introduit le produit de condensation dans un matras d'environ $^1/_2$ l. de contenance, muni au surplus d'un long tube, ajoute ensuite l'acide picrique, puis 22,3 gr. de glycérine pure à 30° Bé — la quantité indiquée est égale à 3 fois celle de la base à quinoléiser, — et enfin 19 gr. d'acide sulfurique concentré pur (2,5 fois le poids de la base) et chauffe peu à peu à 140° dans un bain d'huile. On maintient la température pendant un moment, et si la réaction tarde à commencer, on chauffe un peu plus fort avec précaution, jusqu'à ce qu'elle soit amorcée. A partir de ce moment, il faut bien surveiller la température ; car dès qu'elle monte un peu au-dessus du point auquel la réaction a commencé — 145° environ dans ce cas — le tout s'emballe et il peut même arriver que la masse soit projetée hors du vase, s'il est tant soit peu petit; c'est pourquoi j'ai expressément indiqué les dimensions du vase dans lequel il faut opérer. C'est surtout vers la fin que la réaction devient capricieuse, et on ne peut guère la laisser sans surveillance. Au bout de quelques heures (3 à 4), la réaction est terminée, on le reconnaît à ce que la masse ne contient plus de substance diazotable. On traite alors le tout par l'eau bouillante et extrait les résidus insolubles, aussi longtemps qu'ils se colorent. On obtient ainsi une solution brun-foncé. Cette

coloration ne disparaît pas par ébullition avec du noir animal. On précipite la base bien à froid par de l'alcali sous forme de flocons bruns clairs qui ne filtrent que très lentement sur calicot. Pour en éliminer les sels minéraux qui y sont contenus, le mieux est de sécher presque complètement sur de la porcelaine poreuse, on pulvérise ensuite finement dans une grande capsule et verse de l'eau bouillante sur cette poudre. Elle brunit fortement par ce traitement et se prend en grumeaux, mais maintenant le produit se laisse bien laver et filtrer.

La cristallisation n'offre pas de difficultés. Il suffit de dissoudre le produit brut, bien lavé, dans l'alcool, dans lequel il n'est que médiocrement soluble, et de verser dans la solution filtrée de l'eau chaude jusqu'à persistance d'un trouble. Par refroidissement, les cristaux se déposent en petites aiguilles microscopiques colorées en jaune verdâtre, ressemblant complètement au produit non quinoléisé. Le produit cristallisé ne s'altère guère à la longue. Il fond à 178-179° après s'être désagrégé à 176°.

L'analyse a donné comme résultats :

0,2092 gr. de substance ont fourni 0,6291 gr. de CO_2 et 0,1453 gr. d'H_2O, ce qui fait :

	C	H
Calculé.....	82,15 %	7,58 %
Trouvé.....	82,01 %	7,72 %

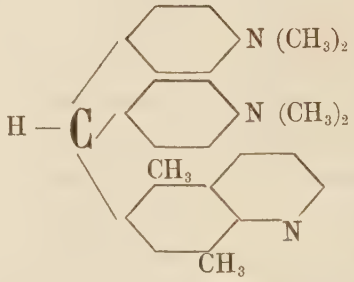
Pour l'azote j'ai pris 0,1962 gr. de substance qui ont donné 18,4 cm^3 d'azote à 19,5° et 745$^{m}/^{m}$ de pression ; en pour cent :

	N
Calculé.....	10,27 %
Trouvé.....	10,76 %

Par oxydation de cette leucobase on obtient un colorant

vert-bleuâtre qui tire sur soie, laine et coton tannaté comme les produits non quinoléisés.

La constitution de ce corps ne peut, d'après sa formation, n'être autre que :



Tétraméthyldiamidométatoluquinyldiphénylméthane

$$H - C \begin{cases} - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ - C_9H_5\,CH_3N \end{cases}$$

Les quantités employées pour la préparation de ce produit sont :

Produit de condensation d'hydrol et de métatoluidine 7,2 gr. (1 mol.).

Acide picrique 0,74 gr. ($^1/_6$ de molécule).

Glycérine pure à 30° Bé 21,5 gr. (3 fois le poids de la leucobase).

Acide sulfurique concentré pur 18 gr. (2,5 fois le poids de la leucobase.

Les manipulations sont absolument identiques à celles décrites pour le dérivé précédent.

Il n'y a de différence que pour la cristallisation. La méthode employée consiste en ceci. On dissout le produit brut dans la benzine, dans laquelle il est très facilement soluble. Cette solution est extraite à l'acide chlorhydrique dilué. La solution acide est précipitée dans un entonnoir à robinet et le précipité immédiatement extrait à l'éther. On sèche et

distille la majeure partie de l'éther, puis ajoute de l'alcool, chauffe encore un peu pour chasser le reste d'éther et laisse refroidir. Les cristaux se déposent immédiatement, dans les eaux-mères il ne reste presque rien. Pour recristalliser, on ne peut pas se servir de cette méthode, parce que la leucobase purifiée ne se dissout guère dans l'éther, même après une longue ébullition. Il faut d'abord la dissoudre dans la benzine, dont on prend aussi peu que possible, et à cette solution filtrée on ajoute de l'alcool chaud. Les cristaux se déposent alors en magnifiques petites aiguilles vert-jaunâtre, groupées en étoiles. Pour retirer ce qui est resté dans les eaux-mères, on ajoute de l'eau chaude après avoir chauffé la solution filtrée des premiers cristaux. En répétant ce traitement on arrive à recueillir presque tout ce qui avait passé en solution.

Le rendement en produit cristallisé n'est guère brillant, 7,5 gr. de produit brut n'ont donné que 1 gr. de produit pur pour l'analyse. Je ne saurais dire où a passé le reste. J'ai seulement remarqué qu'il reste toujours dans le liquide alcalin qu'on extrait à l'éther pour la cristallisation un dépôt qui ne s'y dissout pas.

Le point de fusion de ce corps est situé à 244° ; mais les cristaux commencent déjà à se désagréger à 236°.

L'analyse a donné des résultats concordant avec la théorie. 0,2182 gr. de substance ont produit 0,6513 gr. de CO_2 et 0,1487 d'H_2O, ce qui fait :

	C	H
Calculé.....	82,03 %	7,34 %
Trouvé.....	82,13 %	7,57 %

Les données pour l'azote sont : Substance : 0,1925 gr. ; azote 18,3 cm^3 à 22,5° et $750^{m}/_{m}$ de pression, ce qui équivaut à :

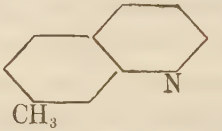
	N
Calculé.....	10,63 %
Trouvé.....	10,59 %

Le colorant obtenu par oxydation avec le peroxyde de plomb est plus bleu que celui décrit précédemment ; pour les autres propriétés il lui ressemble complètement.

Quant à la constitution, elle n'est pas définitivement établie. En effet, la métatoluidine pouvant donner deux dérivés quinoléiques celui-ci

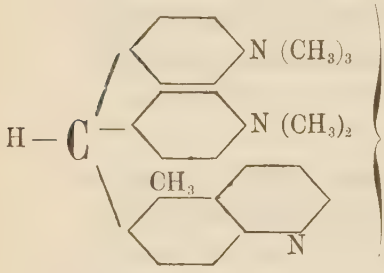
I

et celui-ci

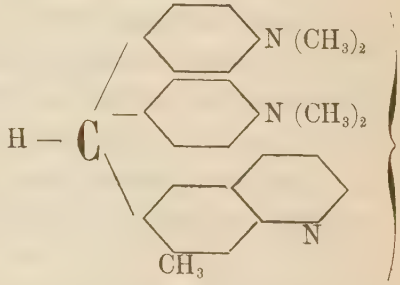


II,

son produit de condensation avec l'hydrol peut en faire autant. Nous avons donc à choisir pour ce corps entre les deux formules de constitution que voici :



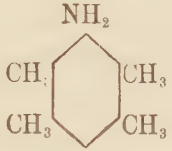
I et



II

Mais comme, dans la quinoléisation de la métatoluidine, c'est le N° II qui se forme en quantité prédominante, on peut admettre que c'est celui-là aussi qui s'est formé par quinoléisation du produit de condensation et que la leucobase quinoléisée a la formule de constitution N° II. Le fait que le point de fusion n'est pas très net, c'est-à-dire que la substance se désagrège déjà à 8° au-dessous du point de fusion, ne prouve pas irréfutablement que l'on a à faire à un mélange, vu qu'aucune des bases décrites jusqu'ici ne fond très nettement.

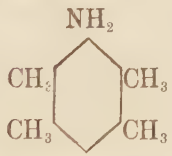
Je m'étais encore proposé d'étudier le produit de condensation du dérivé amidé du durol qui, comme le démontre la formule suivante



est deux fois substitué en méta vis-à-vis de l'amide. Mais avant de pouvoir faire le produit de condensation, il s'agissait de préparer ce dérivé amidé. Pour cela on pouvait suivre deux voies principales ; ou bien on pouvait essayer de nitrer directement le durol et réduire le dérivé nitré ainsi obtenu, ou bien il fallait essayer de transformer en duridine un produit de substitution du durol facilement accessible et permettant cette transformation sans trop de manipulations.

J'ai suivi principalement la première voie et je vais résumer ici aussi succinctement que possible les différents essais que j'ai faits et les résultats auxquels je suis arrivé.

Duridine



On sait que la facilité de nitration des homologues de la benzine augmente en raison directe du nombre des groupes méthyles qui sont contenus dans le noyau et aussi de la position relative de ces groupes entre eux. Une conséquence immédiate de la plus grande facilité de nitration est une tendance plus forte à former des produits polynitrés. Or, le durol contenant quatre méthyles qui sont voisins deux à deux, il n'est pas étonnant que, si on le nitre sans certaines

précautions, on obtienne toujours un dérivé binitré par substitution simultanée des deux hydrogènes encore libres. Les méthodes employées d'ordinaire pour éviter la formation de dérivés polynitrés consistent à travailler à basse température et à faire réagir les corps les uns sur les autres dans un état de dilution plus forte. C'est ce que j'ai fait d'abord. Le diluant dont je me suis servi principalement pour l'hydrocarbure a été la ligroïne.

La première idée était de se servir pour la nitration des agents qu'on emploie ordinairement, c'est-à-dire d'un mélange de deux parties d'acide sulfurique concentré et d'une d'acide nitrique $d = 1{,}4$. J'ai donc dissous le durol (30 gr.) dans la ligroïne (300 gr.) purifiée d'abord par un traitement à l'acide sulfurique légèrement fumant, et dont on n'avait recueilli à la distillation que les parties passant jusqu'à 100° — dans d'autres essais je n'ai pris que ce qui distillait au bain-marie. J'ai refroidi à —5° et introduit lentement le mélange sulfo-nitrique (75 gr.) en ayant soin de ne pas laisser monter la température au-dessus de 0°. J'avais, avant de commencer, ajouté au mélange nitrant 1 gr. d'urée pour empêcher la formation d'acide nitreux qui aurait pu oxyder une partie du nitrodurol à l'état de nitrodurénol. Mais on n'arrive pas à empêcher cette réaction secondaire : à côté il doit y avoir encore des oxydations dans d'autres sens, car la ligroïne se colore peu à peu en jaune et le mélange sulfonitrique va du jaune-orange au rouge-foncé. Pendant toute la durée de la nitration, et surtout quand on a introduit une nouvelle quantité du mélange nitrant, il faut bien secouer la solution du durol, pour que l'acide nitrique arrive bien en contact avec celui-ci. Pour pouvoir faire cela, on nitre dans un flacon bouché à l'émeri, assez grand pour que la solution ne le remplisse qu'aux trois-quarts au plus. Une fois que tout le mélange est introduit, on laisse

encore en contact à 0° pendant une heure et pendant le même espace de temps entre 5° et 10° en secouant de temps à autre; ensuite on verse le tout dans de l'eau glacée. Il se forme deux couches; l'inférieure contient les acides de la nitration et un précipité dont la quantité varie selon les circonstances et qui, selon les cas, est solide et coloré en jaune clair ou moitié liquide et brun. Ce précipité, comme je m'en suis assuré, est du binitrodurol complètement pur, qui s'est séparé par suite de sa faible solubilité dans la ligroïne. Le mononitrodurol et l'hydrocarbure inattaqué se trouvent dans la ligroïne. On sépare à l'entonnoir à robinet, lave encore une fois le binitrodurol avec un peu de ligroïne fraîche et traite la solution du mononitrodurol, comme on traite d'ordinaire les dérivés nitrés, c'est-à-dire qu'on lave d'abord à l'eau, ensuite à l'alcali dilué, aussi longtemps que celui-ci se colore en rouge, ce qui prouve que tout le nitrodurénol n'est pas encore éliminé, ensuite de nouveau à l'eau et sèche avec du chlorure de calcium fondu. Comme il y aurait eu trop de difficultés à isoler le dérivé nitré, j'ai réduit directement, après avoir, auparavant, distillé la majeure partie de la ligroïne. Si on a pris de la ligroïne passant entièrement au bain-marie, on distille de nouveau au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien, avec de la ligroïne dont l'ébullition va jusqu'à 100°, on distille jusqu'à cette température. On n'arrive pas, de cette façon, à enlever tout, car la solution de durol et de nitrodurol dans la ligroïne a un point d'ébullition plus élevé que la ligroïne pure employée. On fera bien aussi de se servir, pour la distillation, d'un tube à fractionner Lebel, à trois boules; ou évitera de cette façon l'entraînement de nitrodurol et surtout de durol qui est très volatil. La ligroïne distillée, on introduit la solution restante, pendant qu'elle est encore chaude, dans un ballon d'environ 1 ou 1 $^1/_2$ litre

de contenance, dans lequel on avait, auparavant, déjà mis 50 gr. d'acide acétique glacial dilué de 200 gr. d'eau ; on met le tout au réfrigérant à reflux et introduit 40 gr. de limaille de fer pure en cinq ou six fois. On chauffe alors au bain-marie pendant 10 heures environ en agitant bien de temps à autre. On chasse ensuite le durol inattaqué et la duridine formée à la vapeur d'eau. Il n'est pas nécessaire de rendre alcalin d'abord, l'acétate de duridine se dissociant facilement à chaud. Dans le liquide distillé, le durol inattaqué et la duridine se prennent par refroidissement. On acidule à l'acide chlorhydrique et chauffe légèrement pour faire fondre le durol et permettre à l'acide d'en bien extraire la duridine qui aurait pu y être englobée. On laisse refroidir en agitant bien, filtre et extrait le durol, après l'avoir bien lavé, encore deux fois à l'acide. On réunit toutes les eaux contenant du chlorhydrate de duridine, les rend alcalines et les extrait soit à l'éther, soit à la benzine. On sèche sur de la potasse caustique et précipite le chlorhydrate de duridine par l'acide chlorhydrique gazeux. Après l'avoir séché sur de la porcelaine, on le triture encore une fois avec de la benzine. Ce traitement a pour but de le débarrasser de petites quantités de durol ou d'autres impuretés qui auraient pu être entraînées par lui à la précipitation. Le fait que le chlorhydrate brut contient encore un peu de durol provient de ce que celui-ci est un peu soluble dans l'eau, passe ensuite dans la benzine et précipite en partie avec le chlorhydrate. Outre le durol, ce traitement à la benzine enlève encore un corps jaunâtre, plus difficilement soluble dans l'eau que le chlorhydrate lui-même et en même temps soluble dans l'éther en jaune ; c'est fort probablement de la duroquinone, sa présence peut s'expliquer par l'oxydation d'une partie de la duridine par les sels ferriques formés dans la réduction.

La quantité de sel de duridine qu'on obtient de cette façon est très faible. 30 gr. de durol m'ont donné 2,5 gr. de duridine (chlorhydrate) = 1.79 gr. de base libre = environ 6 % du rendement théorique.

Par suite de ce résultat médiocre, j'ai essayé de nitrer dans d'autres conditions. Attribuant le mauvais rendement à ce que l'acide nitrique employé n'était pas assez concentré, j'essayai d'abord de nitrer avec de l'acide nitrique fumant très fort, $d = 1{,}52$, et aussi à une température un peu plus élevée. Les quantités mises en travail ont été : Durol 10 gr., dissous dans 80 gr. de ligroïne — un peu moins que précédemment, également dans le but d'augmenter la concentration; — acide nitrique 16 cm^3 (5 fois la quantité théorique). La nitration s'est faite entre 0 et 5°. Pour le reste, il n'a rien été changé aux indications données plus haut. Rendement : 0,65 gr. de duridine (base); donc environ le même que précédemment.

On pouvait aussi arriver à moins diluer l'acide nitrique en prenant des deshydratants plus concentrés, par exemple de l'acide sulfurique à 100 % ou du pentoxyde de phosphore. Les quantités employées ont été :

D'une part : Durol 10 gr.; acide nitrique, à 1,52, 4,8 gr. (quantité théorique); acide sulfurique, à 100 %, 4 gr. — quantité juste nécessaire pour saturer l'eau de l'acide nitrique et de la réaction.

D'autre part : Durol 10 gr.; acide nitrique, à 1,52, 4,8 gr. Pentoxyde de phosphore 12 gr.

En travaillant dans les mêmes conditions que pour le cas de l'acide nitrique fumant seul j'ai obtenu :

A. avec l'acide sulfurique à 100 % 0,27 gr. de duridine (base) = 2,5 % de la théorie.

B. avec le pentoxyde de phosphore 0,12 gr. = un peu plus de 1 % de la théorie.

Le rendement beaucoup plus mauvais de l'essai A comparativement à celui de l'essai fait avec l'acide nitrique seul peut peut-être s'expliquer par suite de ce que dans ce dernier le corps nitrant offrait plus de points de contact au corps à nitrer, vu que le volume de l'acide nitrique employé seul était de beaucoup supérieur à celui du mélange sulfonitrique.

Le mauvais rendement de l'essai B provient d'une cause tout analogue. Le mélange d'acide nitrique et de pentoxyde de phosphore forme une pâte qui, dès qu'on l'introduit dans la ligroïne, au lieu de se désagréger, se coagule au contraire encore davantage, et l'acide nitrique qui est englobé dans le pentoxyde ne peut alors plus agir.

Je dois encore ajouter que le binitrodurol qui s'est formé dans ces trois essais était beaucoup plus goudronneux que celui du premier essai. Les quantités que j'ai pu en isoler n'étaient pas très considérables : l'essai A en a donné 0,8 gr. et l'essai B 0,4 gr. Du produit distillant à la vapeur d'eau après la réduction et insoluble dans l'acide, j'en ai retiré de l'essai avec l'acide nitrique seul 2 gr., de l'essai A 4 gr. et de l'essai B 2 gr. J'ignore où passe le reste du durol mis en travail. J'ai constaté la formation de plusieurs produits secondaires, mais je n'ai pu les étudier de plus près.

Comme c'était avec l'acide nitrique seul en grande quantité que j'avais, jusqu'ici, obtenu les meilleurs résultats, je pensai, qu'en en augmentant encore la quantité et travaillant à une température encore un peu plus élevée, j'arriverais à les rendre encore meilleurs. Le danger d'une trop forte suroxydation ou d'une nitration trop avancée devait être écarté par l'état de dilution dans lequel le durol arrivait en contact avec l'acide nitrique. Il n'en a rien été. 10 gr. de durol dissous dans 80 gr. de ligroïne légère et nitrés à des températures entre 15 et 20° avec 40 gr. d'acide nitrique à

1,52 n'ont donné que 0,15 gr. de chlorhydrate de duridine = 1 % de la théorie.

En même temps que je faisais l'essai précédent j'ai essayé d'un autre dissolvant pour le durol, l'acide acétique glacial. Pour pouvoir nitrer à basse température, il fallait ajouter de l'eau à l'acide acétique, pour une température de 7 à 8° par exemple la proportion aurait été de 0,5 gr. d'eau pour 10 gr. d'acide acétique. Mais comme le durol était déjà très difficilement soluble dans l'acide acétique pur, je n'ai pas voulu en diminuer la solubilité encore par une addition d'eau et j'ai essayé de nitrer à des températures voisines de 20°. 10 gr. de durol ont été dissous dans 600 gr. d'acide acétique glacial; dans ce mélange on a introduit peu à peu 50 gr. d'acide nitrique à 1,52. Le rendement a été absolument nul. Mais j'ai régénéré presque tous les 10 gr. de durol. Il paraît donc n'y avoir pas eu d'attaque. La cause de ce phénomène réside, à mon avis, dans la trop grande dilution de la solution de durol.

Le binitrodurol s'obtient facilement en introduisant le durol dans 8 fois son poids d'acide nitrique fumant au-dessous de 0°.[1] Pourquoi ne pourrait-on pas obtenir le mononitrodurol en variant convenablement ces indications? 5 gr. de durol finement pulvérisé ont été introduits dans 50 gr. d'acide nitrique concentré $d = 1,4$ à 10°. L'acide fonce considérablement et après avoir introduit tout le durol il faut encore laisser reposer pendant 1 $^1/_2$ à 2 heures pour que tout se dissolve. Comme, en versant ensuite dans de l'eau glacée, il ne se forme que des goudrons difficiles à laver, je les ai dissous dans l'éther et traité la solution éthérée comme précédemment la solution dans la ligroïne. Rendement : 0,03 gr. de chlorhydrate de duridine = 0,4 %

[1] *Zeitschr. für Chem.*, MDCCCLXX, 162 et *Ann.*, CCXXXVII, 5.

de la théorie. La cause : la température était trop élevée et les réactifs trop concentrés.

Dans un essai parallèle fait en même temps et de la façon que je viens de décrire avec un mélange d'acide nitrique fumant ($d = 1,5$) et ordinaire ($d = 1,4$) à parties égales, mais à une température ne dépassant jamais —5° excepté vers la fin de la réaction où je suis allé jusqu'à 0°, 5 gr. de durol ont fourni 0,16 gr. de chlorhydrate de duridine = 2,4 % de la théorie. Ce rendement, considérablement meilleur comparé à celui de l'essai précédent, est dû à la basse température à laquelle j'ai opéré.

J'ai aussi cherché à arriver à la duridine par une voie détournée, c'est-à-dire en partant du binitrodurol. Il aurait fallu réduire celui-ci par l'hydrogène sulfuré à l'état de nitroduridine, éliminer ensuite l'amide et réduire le mononitrodurol ainsi obtenu. Mais le binitrodurol se réduisait si difficilement que j'ai abandonné l'essai.

Le procédé que j'ai adopté définitivement est celui que j'ai décrit en premier lieu. Je lui ai donné la préférence au procédé à l'acide nitrique à 1,52, qui donnait des rendements un peu meilleurs, parce qu'il était beaucoup plus simple que celui-ci.

Mais avant d'aller plus loin je dois encore mentionner que le corps insoluble dans les acides qu'on régénère dans toutes ces nitrations et que j'ai, jusqu'ici, toujours désigné sous le nom de durol, n'est plus du durol pur. Son point de fusion et son point d'ébullition indiquent un mélange très complexe. Il faut donc bien se garder de s'en servir pour faire de la duridine.

Plus haut je n'ai donné la préparation de la duridine que jusqu'au chlorhydrate. Pour en isoler la base on dissout celui-ci dans l'eau — comme il n'y est pas facilement soluble, il en faut d'assez grandes quantités — et précipite

la base bien à froid et lentement par de la soude caustique diluée. De cette façon on l'obtient comme poudre microcristalline, légèrement jaunâtre, qu'on conserve à l'abri de la lumière pour éviter qu'elle ne jaunisse plus fort. Pour la débarrasser des sels minéraux qui y adhèrent, il ne faut pas prendre trop d'eau, car elle s'y dissout assez facilement. Si on veut l'avoir complètement pure, il est préférable de la cristalliser. Le meilleur dissolvant est l'alcool dilué. On dissout dans très peu d'alcool ordinaire, dans lequel la duridine est d'une solubilité extraordinaire à chaud, et ajoute de l'eau bouillante jusqu'à formation d'un trouble. Au bout de quelques instants déjà, il s'est formé une quantité de petites paillettes qui, sur le filtre, se prennent en une feuille mince, complètement cohérente. Le point de fusion de ces paillettes est situé à 77° ; avant de fondre elles se désagrègent aux environs de 73°. On peut aussi cristalliser la duridine de l'eau. Mais l'alcool est de beaucoup préférable à cause de la trop grande volatilité de la duridine avec les vapeurs d'eau.

Comme la base sublime très facilement, on pourra aussi, selon les cas, se servir de cette propriété pour la purification.

Le sulfate de duridine forme des prismes drus.

Le chlorhydrate précipité dans l'éther forme des cristaux microscopiques. Pour l'obtenir en grands cristaux il faut dissoudre la duridine dans une assez grande quantité d'acide chlorhydrique dilué et laisser refroidir lentement ; il se sépare alors de la solution de magnifiques aiguilles soyeuses, longues de 0,5 cm. Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau, de sorte que le plus souvent on l'obtient sous forme de petites paillettes blanches et brillantes, qui sous le microscope sont également composées d'une infinité de petites aiguilles.

Le chloroplatinate est également difficilement soluble dans l'eau. On l'obtient en laissant couler une solution de chlorure de platine dans une solution froide de chlorhydrate. Au bout de quelques instants, il se sépare de petits cristaux jaunes, brillants qui sous le microscope apparaissent comme des prismes drus dont la surface a tout à fait l'aspect de peau de crocodile.

La duridine s'oxyde facilement à l'état de duroquinone. Nous avons vu qu'il s'en forme toujours un peu dans la réduction du nitrodurol. On en obtient également, si on chauffe pendant peu de temps au bain-marie du chlorhydrate de duridine avec une goutte d'une solution de chlorure ferrique.

C'est par suite de cette même tendance à former de la duroquinone qu'on n'arrive pas non plus à transformer la duridine en durénol en la diazotant et chauffant ensuite la solution du diazodurol avec l'eau. Dès que la solution devient chaude, même en ne chauffant qu'au bain-marie, les parties froides du vase se recouvrent de magnifiques aiguilles jaunes qui ont l'odeur caractéristique des quinones. Ces aiguilles subliment très facilement, elles sont assez facilement solubles dans l'eau et très facilement volatiles avec la vapeur d'eau. Le point de fusion du produit obtenu directement de la solution du diazo était 110-112° et n'a pas changé par deux sublimations. Toutes ces propriétés concordent exactement pour la duroquinone.

Si, pour faire le chloroplatinate de duridine, on chauffe la solution du chlorhydrate avec le chlorure de platine, il se précipite du chloroplatinate d'ammoniaque facilement reconnaissable à sa forme cristalline, et la solution sent fortement la quinone.

J'ai encore observé une autre formation de duroquinone, où la duridine a été oxydée par un oxydant encore beaucoup

plus faible que l'acide nitreux ou le chlorure de platine, par le tétraméthyldiamidobenzhydrol. En chauffant de la duridine avec l'hydrol pour en faire le produit de condensation, une partie assez considérable de la base a été transformée en duroquinone, reconnue à son odeur, la facilité avec laquelle elle sublimait et son point de fusion.

La duridine a, sous ce rapport, beaucoup de ressemblance avec la durènediamine et l'acide diamidodurylique qui donnent aussi, mais eux déjà à froid, de la duroquinone par action du chlorure ferrique, du nitrite de soude et du chlorure de platine.[1]

Un fait curieux que j'ai observé mérite encore d'être mentionné, c'est la retransformation directe de la duridine en durol. Lors d'une préparation de duridine avec une grande quantité de durol, j'avais fait durer la réduction trois fois plus longtemps que d'ordinaire et j'avais ajouté à l'acide acétique assez d'alcool pour que tout le durol inattaqué restât en solution. Le rendement en duridine a été presque nul et les premières eaux de distillation à la vapeur sentaient l'ammoniaque. Celui-ci ne pouvait guère provenir que d'une scission de la duridine sous l'influence du réducteur :

$$C_6 H (CH_3)_4 NH_2 + H_2 = NH_3 + C_6 H_2 (CH_3)_4$$

car l'acide nitrique avait été éliminé complètement par les différents lavages. La réaction indiquée par l'équation ci-dessus est d'ailleurs justifiée par l'observation qu'on a faite que l'on peut, en réduisant la nitrobenzine par le fer et l'acide chlorhydrique sous pression, la retransformer quantitativement en benzine.[2]

Le dosage de l'azote dans la duridine a donné les résultats

---

[1] *Annal.*, CCXXXVII, 5.

[2] *Bull. Soc. chim.*, MDCCCLXII, p. 43.

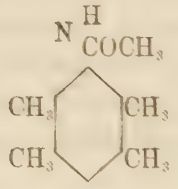
suivants : 0.1746 gr. de substance ont fourni 13.8 cm³ d'azote à 16° et 760$^{m/m}$ de pression correspondant à :

	N
Calculé.....	9,39 %
Trouvé.....	9.22 %

La combustion a toujours donné trop de carbone, probablement par suite de ce que la duridine, étant très facilement volatile, a trop vite distillé et ne s'est pas entièrement décomposée. Comme je ne voulais pas risquer de plus grandes quantités de substance, je n'ai pas continué avec la duridine même, mais avec son dérivé acétylique, et là j'ai obtenu des résultats satisfaisants.

L'analyse du chlorhydrate par titration n'a pas pu être faite à cause de la solubilité de la base dans l'eau.

Acétoduride



L'acétoduride s'obtient facilement en dissolvant la duridine dans l'acide acétique glacial, ajoutant la quantité théorique d'anhydride acétique et chauffant au bain-marie pendant une demi-heure environ. On verse ensuite dans l'eau, l'acéto se précipite. Pour le purifier on le cristallise de l'alcool ordinaire dans lequel il est très soluble à chaud. Par refroidissement il cristallise en magnifiques aiguilles blanches longues de 0.5 cm. et groupées en étoiles. Une cristallisation suffit pour purifier le produit complètement, car le point de fusion ne monte plus par recristallisation : il est situé à 204°, mais il y a déjà désagrégation à 202°.

L'analyse a donné un bon résultat : 0,1817 gr. de substance ont fourni 0,5004 de CO_2 et 0,1453 d'H_2O, ce qui revient à :

	C	H
Calculé.....	75,39 %	8,9 %
Trouvé.....	75,1 %	8,88 %

La *condensation de la duridine avec l'hydrol* n'a été faite qu'avec une très petite quantité de duridine, mais quantitativement. Le rendement en produit de condensation est mauvais ; une des raisons de ce mauvais rendement a déjà été indiquée plus haut, une partie de la duridine s'oxyde à l'état de duroquinone.

La leucobase obtenue donne par oxydation un colorant bleu analogue à ceux décrits plus haut.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

J'ai essayé d'établir si le monamidotriphénylméthane obtenu par condensation du benzhydrol avec l'aniline d'après la méthode de MM. Fischer et Roser[1] était réellement un dérivé dans lequel l'amide se trouvait en ortho du carbone fondamental, comme le prétendait cet auteur.[2] Pour cela, j'ai préparé par condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la benzine le paramonitrotriphénylméthane, réduit celui-ci et comparé le corps amidé et quelques-uns de ses dérivés avec ceux de M. Fischer et de ses élèves. En mettant en regard les uns des autres, les résultats de mon travail et ceux auxquels sont arrivés les auteurs précités la conclusion s'imposera.

Monamidotriphénylméthane *obtenu par réduction du* **paramononitrotriphénylméthane**	**Monamidotriphénylméthane** *obtenu par condensation du* **benzhydrol avec l'aniline**
Corps blanc à propriétés basiques faibles. Le sulfate et le chlorhydrate sont peu solubles et cristallisent de l'eau acidulée en aiguilles. La base elle-même est insoluble dans l'eau, cristallise de la benzine en aiguilles, Pf. 83°-84°, de la ligroïne en aiguilles groupées en verrues, Pf. 83°-84.	Concorde en tous points.

[1] *Annal.*, CCVI, 155.
[2] *Ibid.*, CCXLI, 364.

Dérivé diméthylé

Corps blanc à propriétés basiques faibles. Cristallise facilement de l'alcool en petites aiguilles (prismes plats sous le microscope), Pf. 133°-134°.

Oxydé par le peroxyde de plomb ne fournit que difficilement un colorant rouge; avec le chloranile on l'obtient facilement. Ce colorant est trop faible pour tirer sur fibre animale, mais il teint le coton mordancé en tannin.

Dérivé diméthylé

Ne diffère que pour le point de fusion, M. Fischer l'indique à 132°, mais le produit préparé d'après la méthode Fischer, que j'avais entre les mains, fondait également à 133°-134°.

Iodométhylate

Corps blanc soluble dans l'eau, dont il cristallise en paillettes ayant un point de fusion variant entre 184° et 189°.

Iodométhylate

Il y a une petite différence en ce sens que ce produit, d'après M. Fischer, fond à 184-185° exactement; à part cela, ressemblance complète.

Acide paratriphénylméthane-carboxylique

préparé au moyen de la base amidée

Corps blanc soluble dans les alcalis. Cristallise de l'alcool dilué en aiguilles, Pf. 157°-160°. (Pas complètement pur).

Acide paratriphénylméthane-carboxylique

préparé au moyen de la base amidée

Pour celui-ci le point de fusion est un peu plus élevé, il est indiqué à 162°, mais ce corps était sûrement plus pur que le mien. Sans cela, les propriétés concordent.

De ce qui précède on ne peut que conclure à l'identité des deux séries de corps. Il y a bien quelques divergences, mais elles sont faibles et faciles à expliquer.

Pour établir cette identité irréfutablement, il ne restait plus qu'à préparer encore ces différents corps d'après la méthode de M. Fischer et de les comparer à ceux obtenus par l'intermédiaire du paramononitrotriphénylméthane. Je préparais précisément du benzhydrol à cet effet, quand parut le travail déjà mentionné de MM. O. Fischer et Gust. Fischer. La comparaison des deux corps et de leurs dérivés dont les uns étaient préparés au moyen de la paranitrobenzaldéhyde et de la benzine et les autres par la condensation avec le

benzhydrol a amené ces auteurs à déclarer également leur identité parfaite.

Mais il reste encore toujours un point obscur dans cette question, c'est l'acide paratriphénylméthane-carboxylique de M. Oppenheimer : ce corps est sûrement tout autre chose que ce que cet auteur a supposé.

RÉSUMÉ DE LA DEUXIÈME PARTIE

Il s'agissait de voir si l'absence d'amidothiophène ou thiotolène dans l'aniline et la toluidine empêchait la formation de fuchsine. Ni les hydrocarbures naturels qui, de prime-abord ne contiennent pas de dérivés thiophéniques, ni ceux du commerce auxquels, par un traitement énergique, j'avais enlevé tous les dérivés thiophéniques qu'ils pouvaient contenir, n'ont fourni d'amines qui n'aient pas donné de fuchsine.

Donc, la fuchsine se forme sans l'intervention de corps étrangers à ceux que l'on supposait jusqu'ici seuls nécessaires à cette formation.

RÉSUMÉ DE LA TROISIÈME PARTIE

J'ai condensé, pour obtenir des leucobases de triphénylméthane avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol, les amines suivantes, toutes substituées en méta de l'amide : la paraxylidine, la diméthyl- et la diéthylparaxylidine, l'orthoxylidine voisine, la métatoluidine et la duridine.

Ensuite, j'ai quinoléisé, pour voir l'influence du groupe quinoléique sur la nuance des colorants obtenus précédemment, le produit de condensation de la paraxylidine et de la métatoluidine.

Des amines précitées la diméthylparaxylidine et la duridine n'avaient pas encore été décrites; j'en ai indiqué les procédés de préparation et les propriétés les plus saillantes. Enfin, j'ai encore préparé et analysé le dérivé acétylique de la duridine, l'acétoduride.